

Untersuchungen zu C-C-Knüpfungs- reaktionen an schwefel- substituierten Alkinen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Steffen Kleinschmidt, geb. am 16.01.1987 in Rostock

Rostock, 15.08.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2012 bis Juli 2016 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Wolfram W. Seidel angefertigt.

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 15.08.2016

.....

Steffen Kleinschmidt

Gutachter:

1. Gutachter:

Prof. Dr. Wolfram Seidel

Institut für Chemie, Universität Rostock

2. Gutachter:

Prof. Dr. Martin Köckerling

Institut für Chemie, Universität Rostock

Datum der Einreichung: 15. August 2016

Datum der Verteidigung: 25. April 2017

Danksagung

Insbesondere möchte ich Herrn **Prof. Dr. Wolfram Seidel** für ein spannendes und herausforderndes Thema danken. Dabei vor allem den fachkundigen Gesprächen, der immer vorhandenen Hilfsbereitschaft und der stets positiven Sichtweise. Weiterhin möchte ich ihm für die Unterstützung in Form von DFT-Berechnungen danken.

Für die Aufnahme von Messungen, ohne die eine solche Arbeit nicht möglich gewesen wäre, sei den Mitarbeitern aus den analytischen Abteilungen des Instituts für Chemie gedankt:

- Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Brigitte Goronzi** und Frau **Heike Borgwaldt** für die Aufnahme der NMR-Spektren
- Herrn **Dr. Alexander Villinger**, Herrn **Dr. Alexander Hinz** und Frau **Isabel Schicht** für die Durchführung und Auswertung der Röntgenstrukturanalysen
- Frau **Angela Weihs** für die Unterstützung bei der Aufnahme ATR-Spektren
- Herrn **Dipl.-Chem. Phillip Thiele** für die Hilfe bei den TGA Messungen
- Frau **Petra Dunker** für die Durchführung der Elementaranalysen.
- Frau **Dr. Christine Fischer** und Frau **Dipl.-Ing. Sigrun Roßmeisl** für die Massenspektrometrie.

Außerdem möchte ich Frau **Prof. Dr. Sylvia Speller** und Herrn **Dr. Ingo Barke** vom physikalischen Institut der Universität Rostock danken für die Durchführung und Diskussion der STM- und AFM-Messungen.

Ein herzlicher Dank gilt auch den Kooperationspartnern der TU Braunschweig, insbesondere Herrn **Prof. Dr. Matthias Tamm** und **Dipl.-Chem. Òscar Àrias**.

Für die Zuarbeiten bei den Synthesen sei der Forschungsstudentin Frau **B. Sc. Johanna Claus** gedankt.

Weiterhin sei den aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, Herrn **Dr. David Schallenberg**, Frau **Dr. Julia Semmler**, Herrn **Dipl.-Chem Manuel Folk**, Frau **M. Sc. Julia Rüger** und Herrn **M. Sc. Kai Helmdach**. Besonderen Dank an dieser Stelle an Frau **M. Sc. Elisa Erdmann** für die stets aufmunternden Worte und Gespräche.

*„Es kommt nicht darauf an,
mit dem Kopf durch die Wand zu rennen,
sondern mit den Augen die Tür zu finden.“
Werner von Siemens*

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation behandelt die Polymerisation von verschiedenen Thioacetylenen unter Verwendung und Entwicklung verschiedener Katalysatoren.

Der erste Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Darstellung von Polymeren aus symmetrischen Bis-(sulfanyl)-acetylenen mit dem Katalysatorsystem $\text{MoCl}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$. Es kann gezeigt werden, dass es möglich ist oligomere Verbindungen mit bis zu 20 Monomereinheiten zu synthetisieren. Außerdem wird ein terminales Alkin (1-(Trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen) synthetisiert, charakterisiert und anschließend oligomerisiert. Im nächsten Abschnitt werden Untersuchungen zur Schutzgruppenentfernung und anschließender Reaktion mit Metallen im Mittelpunkt stehen. Dabei wird gezeigt, dass es möglich ist Ablagerungen definierter Größe und Form auf Silizium-Wafern zu erzeugen.

Der zweite Teil handelt von der Synthese der Rheniumprecusoren für Reaktionen mit Bis-(benzylsulfanyl)-acetylen, Di-(iod)-acetylen und Tolan. Hier wird gezeigt, dass sich die Rheniumkomplexe zur C-C-Bindungsknüpfung eignen und vielfältige Systeme bilden. Die Untersuchungen erstrecken sich weiterhin auf die Substitution von Bromid gegen Iodid und die Auswirkungen auf die Reaktivität. Es wird gezeigt, dass es deutliche Unterschiede in den Reaktionsergebnissen gibt. Weiterhin wird die Möglichkeit eines Schaltsystems zwischen dem Rhenacyclopentatrienkomplex und $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\eta^4\text{-C}_4(\text{SBn})_4)$ nachgewiesen.

Inhalt

Abkürzungsverzeichnis	IX
Vom SI-System abweichende Einheiten	X
1 Einleitung	1
1.1 Zielstellung	1
1.2 Polymerchemie und Katalysatorsysteme	1
1.3 Katalysatorentwicklung und Rhenium als neues Katalysatorsystem.....	4
1.4 Aufgabenstellung	7
2 Ergebnisse und Diskussion.....	8
2.1 Polymerisation von Thioacetylenen.....	8
2.1.1 Darstellung von thiosubstituierten Alkinen.....	8
2.1.2 Polymerisation der Alkine	12
2.1.3 Abspaltung der Schutzgruppen am Oligomer	17
2.1.4 Reaktionen mit Metallen und an Oberflächen.....	22
2.2 Reaktionen am $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\text{BnSCCSBn})]$ (10).....	27
2.2.1 Darstellung einer Rhenium-Oxo-Verbindung	27
2.2.2 Umsetzung von 10 mit Diphenyl- und Diiodacetylen	29
2.2.3 Nebenreaktionen und deren Produkte	37
2.2.4 Chemische Schaltsysteme am Rhenium	41
2.2.5 Substitution an 12 von Bromid gegen Iodid und der Einfluss auf die Reaktivität	
49	
3 Zusammenfassung und Ausblick	56
4 Anhang	63
4.1 Methoden und Geräte.....	63
4.2 Synthesevorschriften.....	65
4.2.1 Poly-[Bis-(benzylsulfanyl)-acetylen] (1) _n	65
4.2.2 Poly-[Bis-(Trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen] (2) _n	65
4.2.3 1- <i>n</i> -Butyl-2-(trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen (3)	66

4.2.4	1-(Trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen (4).....	66
4.2.5	Entschütztes Polymer nach Methode f (8f).....	67
4.2.6	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReO}(\text{BnSCCSBn})$ (11).....	67
4.2.7	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSCCSBn})(\text{PhCCPh})]\text{OTf}$ (13-OTf).....	67
4.2.8	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSCCSBn})(\text{ICCl})]\text{BF}_4$ (14-BF ₄).....	68
4.2.9	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}\{(\text{BnS})_2\text{CCHCHPhC}(\text{O})\text{Ph}\}]\text{OTf}$ (15-OTf).....	69
4.2.10	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}\{\eta^4\text{-C}_4(\text{Ph}_2)\text{SBn}\}\text{CPhCPhSBn}]\text{OTf}$ (16-OTf).....	69
4.2.11	$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)(\mu\text{-Cl})_2\}_2\text{Ag}]\text{BF}_4$ (18-BF ₄).....	70
4.2.12	$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)(\mu\text{-Br})_2\}_2]\text{BF}_4$ (20-BF ₄).....	70
4.2.13	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\eta^4\text{-C}_4(\text{SBn})_4)$ (21).....	70
4.2.14	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}_2(\text{BnSCCSBn})$ (22)	71
4.2.15	$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}(\text{BnSCCSBn})\text{-SCH}_2[\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}][\text{CH}(\text{SBn})]\text{CH}_2]\text{BF}_4$ (23-BF ₄) 71	
4.2.16	$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}_2(\eta^4\text{-(CPh)}_4)$ (24)	71
4.2.17	$[\{(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}(\eta^4\text{-(CPh)}_4)\}\{(\mu\text{-I})_3\text{Ag}\}]\text{BF}_4$ (25-BF ₄).....	72
4.3	Daten zu den Röntgenstrukturanalysen.....	73
5	Literaturverzeichnis	76

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	OFET	Organischer Feldeffekttransistor
acac	Acetylacetonat	PD	<i>poly dispersity</i>
AFM	<i>atomic force microscope</i> (Rasterkraftmikroskop)	PE	Polyethylen
ATR	<i>attenuated total reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	PPA	Polyphenylacetylen
COD	1,5-Cyclooctadien	ppm	<i>parts per million</i>
Cp	Cyclopentadienid	PTFE	Polytetrafluorethylen
DCM	Dichlormethan	SAM	<i>self assembled monolayer</i>
DFT	<i>density functional theory</i>	STM	<i>scanning tunneling microscope</i>
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan	Tab.	Tabelle
EA	Elementaranalyse	TBABF₄	Tetrabutylammonium-tetrafluoroborat
ESI-TOF	Elektrospray-Ionisation Flugzeitmassenspektrometer	TBABr	Tetrabutylammoniumbromid
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie	TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>	TGA	Thermogravimetrische Analyse
HSAB	<i>hard and soft acids and bases</i>	THF	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot	TMS	Trimethylsilyl
Kat	Katalysator	TTF	Tetrathiafulvalene
K_L	Löslichkeitsprodukt	UV/vis	<i>Ultra violett/visible</i>
LED	Licht-Emission-Dioden		
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>		
m/z	Masse/Ladung		
MHz	Megahertz		
MO	<i>molecular orbital</i>		
M_w	Mittlere Molmasse		
<i>n</i>-BuLi	<i>n</i> -Butyllithium		
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> (Kernspinresonanz)		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
magnetische Feldstärke	G	Gauß	$1 \text{ G} = 10^{-4} \text{ T}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x \text{ °C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Energie	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
	kcal	Kilokalorien	$1 \text{ kcal} = 4.187 \text{ kJ}$
	a.u.	Hartree	$1 \text{ a.u.} = 2625.5 \text{ kJ}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Einleitung

1.1 Zielstellung

Ein interessantes Forschungsfeld ist die Darstellung von Polythiolen. Dabei stehen besonders der Aufbau der Verbindungen und die Folgechemie an Metalloberflächen im Vordergrund. Besonders hervorzuheben sind dabei die zu erwartenden koordinationschemischen Eigenschaften dieser Polymere. So ist z.B. ein Poly(acetylendithiol) mit *en*-1,2-angeordneten Thiolgruppen ein hervorragender Donor gegenüber Metallionen und -oberflächen. Deshalb sollte entlang des C-C-Gerüsts keine Konjugation und somit auch keine Leitfähigkeit vorhanden sein. Im Gegensatz hierzu sollten aber über Thiolatgruppen verbundene Metallionen eine hohe elektronische Kooperativität aufweisen.

1.2 Polymerchemie und Katalysatorsysteme

Von besonderem Interesse in der Polymerchemie ist seit langem das Polyacetylen. Erstmals als lineares Polymer wurde es im Jahr 1958 durch Natta et al. dargestellt.^[1] Dabei handelt es sich um ein Polymer mit ganz besonderen Leitfähigkeitseigenschaften in dotiertem Zustand. Besonders hervorzuheben ist dabei der Unterschied zwischen dotiertem und nicht dotiertem Polyacetylen in dessen Leitfähigkeit. Es gibt Unterschiede in den Leitfähigkeiten zwischen *trans*- und *cis*-Polyacetylen, wobei die *trans*-Form mehr Leitfähigkeit besitzt. In dotiertem Zustand jedoch kehren sich diese Verhältnisse um und die *cis*-Form hat eine bis zu dreifach höhere Leitfähigkeit, was im Vergleich zu undotiertem Polyacetylen sieben Größenordnungen sind.^[2,3]

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit gegen Sauerstoff und der daraus resultierenden schlechten Anwendbarkeit von Polyacetylenen ging die Forschung in den letzten Jahren weiter in andere verwandte Richtungen wie zum Beispiel zu anderen leitenden Polymeren aus Thiophenen oder Anilinen.^[4–7] Von besonderem Interesse sind dabei Oligothiophene, denn im Arbeitskreis Seidel beschäftigt man sich seit Jahren mit der Chemie von Dithiolen, welche in Polymerform einen oxidativen Zugang zu Oligothiophenen bieten. Diese sind dabei besonders für organische Leitersysteme von Interesse, da es sich bei ihnen um konjugierte π -Systeme handelt (**Abb. 1**).^[8–10] Anwendungsgebiete sind dabei organische Feldeffekttransistoren (OFETs)^[11,12], Leuchtdioden (*light-emitting diodes*; LEDs)^[13,14] und Festkörperlaser.^[15–18] In verschiedenen Packungen ergeben sich auch unterschiedliche Eigenschaften.



Abb. 1: Unterschiedliche Verknüpfung der Oligothiophene beeinflusst die Leitfähigkeit.

So muss zwischen einer „face-to-face-stacked“ Struktur (**Abb. 1**, links) und einer „face-to-edge- π -stacked“ Struktur (**Abb. 1**, rechts) unterschieden werden. In beiden Systemen ist eine große HOMO-LUMO-Lücke charakteristisch. Diese wird nur kleiner, indem die Thiophene zu einem π -konjugierten-Leitersystem verbunden werden.^[5]

Ein weiteres Feld in der Forschung sind die Tetrathiafulvalene (TTF).^[19] Erstmals entdeckt wurde dieses Strukturmotiv in den 70iger Jahren. Auffällig waren damals vor allem die außergewöhnlichen elektronischen Eigenschaften. Dabei ist vor allem die Anwendung als organischer Supraleiter von Interesse.^[20] Die Wege zur Darstellung von TTFs sind dabei sehr vielfältig. Die wichtigsten Methoden sind in **Abb. 2** gezeigt.^[21]

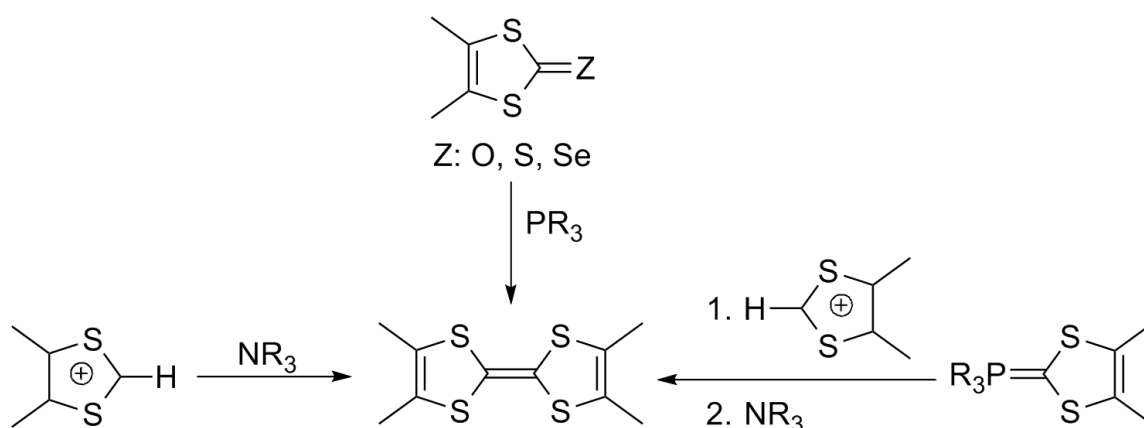


Abb. 2: Wichtigste Darstellungen von TTFs.

Der größte Unterschied zu den Oligothiophenen ist dabei die HOMO-LUMO-Lücke. Diese ist im Gegensatz zu den Oligothiophenen bei den TTFs klein. Dies ermöglicht die Entwicklung von Superkonduktoren, welche aus TTFs in Verbindung mit Metallprecursoren entstehen. Dabei gibt es unzählige Beispiele für Verbindungen mit Metallen, unter anderem mit Titan, Palladium oder über unterschiedliche Metallionen verbrückt.^[22–24] Diese metallhaltigen Verbindungen sind von gesteigertem Interesse aufgrund der speziellen optischen Eigenschaften.

Ein weiteres interessantes Forschungsgebiet sind die *Self Assembled Monolayers* (SAMs). Dabei ist es von essentieller Bedeutung, die Polymere entweder *in situ* an der Metalloberfläche zu bilden oder mit Schutzgruppentechnik vorzubilden und durch Abspaltung dieser zwischen der Oberfläche und dem Schwefel eine Bindung zu ermöglichen.^[25] Insbesondere bieten sich für

diese Chemie leicht entfernbare Schutzgruppen an. Eine in unserem Arbeitskreis verwendete und geeignete Schutzgruppe ist die Trimethylsilylethyl-Gruppe. Diese ist durch den Einschub der Ethylgruppe weniger sterisch anspruchsvoll als eine einfache Trimethylsilylgruppe. Ein Entfernen funktioniert unter relativ milden Bedingungen durch Zugabe von Fluorid-Ionen.^[26] Eine anschließende Koordination an Au(111)-Oberflächen ist dadurch möglich.

Für diese Arbeit dienen vor allem die Untersuchungen der Gruppen um Masuda^[27–29] und Fanghänel^[30] zu heteroatomsubstituierten Polyacetylenen als Grundlage. Dabei gelang es der Arbeitsgruppe um Masuda monothiosubstituierte Polymere bis zu einer maximalen Molmasse von $4.5 \cdot 10^5$ g/mol zu synthetisieren. In der Arbeit werden detailliert die Untersuchungen einiger Polymere durch IR-Spektroskopie und NMR-Spektroskopie dargelegt. Dabei zeigen sich im IR-Spektrum unter anderem verbreiterte Signale der $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung bei 1650 cm^{-1} . Außerdem wird deutlich welche Bedingungen für vergleichbare Polymerisationen am besten geeignet sind. Die in dieser Arbeit ermittelte Methode dient im Folgenden als Grundlage für die untersuchten Polymerisationen (**Abb. 3**).

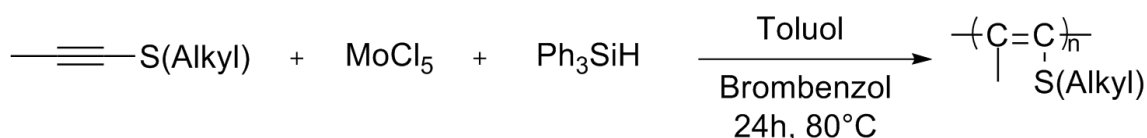


Abb. 3: Weg nach Masuda et al. zur Polymerisation von 1-(*n*-Alkylsulfanyl)-1-propenen.

In den Untersuchungen von Fanghänel und Mitarbeitern liegt der Schwerpunkt auf der Frage nach Polymerisation von bis-thiosubstituierten Alkinen (**Abb. 4**). Dabei beschreiben Fanghänel und Mitarbeiter die Polymerisation in protischen und aprotischen Medien und den Einfluss verschiedener Substituenten am Alkin.

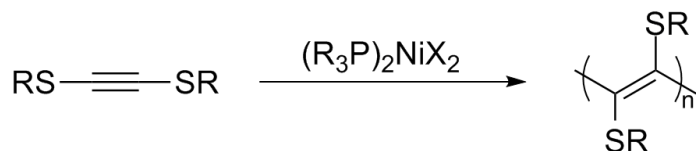


Abb. 4: Allgemeines Polymerisationskonzept nach Fanghänel.

Die in diesen Arbeiten gefundenen Molmassen bewegen sich im Bereich um 3000 - 4000 g/mol und sind damit eher Oligomere. In Bezug auf die bestimmten Ausbeuten ist das Bis-(methylsulfanyl)-acetylen mit ca. 35 Monomereinheiten die beste Verbindung. So zeigt diese Arbeit, dass es möglich ist bis-(thio)substituierte Alkine zu verknüpfen und somit einen Zugang zu thiosubstituierten Polymeren zu erhalten. Dabei wird vor allem das Wissen aus den genannten Vorarbeiten herangezogen und im weiteren Verlauf der Arbeit dargelegt, inwieweit es auf von

uns untersuchte schwefelsubstituierte Alkine angewendet werden kann. Jedoch ist in den genannten Arbeiten nur die Polymerisation der Alkine angestrebt. Nie wurde dabei versucht, die Schutzgruppen an den Schwefelatomen zu entfernen. Dies würde Zugang zu Verbindungen der Zusammensetzung C_nS_n bringen, was ein hervorragendes Edukt für die Beschichtung von Metalloberflächen wäre. Andere Arbeiten beschäftigen sich in dieser Hinsicht mit molekularen CS-Bausteinen, in denen ein Schwefelüberschuss besteht. So findet man in Arbeiten von Rauchfuss, Beck und Mitarbeitern Zusammensetzungen wie z.B. C_4S_6 oder C_6S_8 (**Abb. 5**).

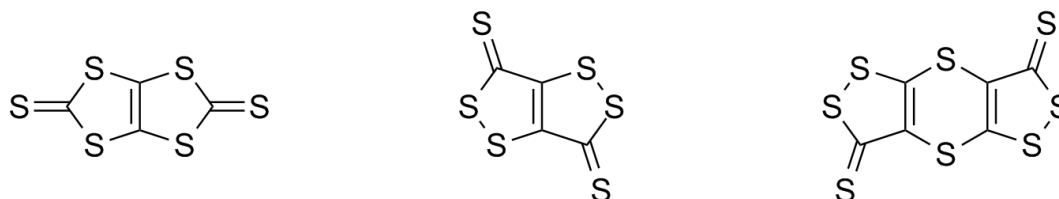


Abb. 5: Dargestellte C_4S_6 und C_6S_8 Verbindungen nach Rauchfuss, Beck und Fanghänel.

In diesen Arbeiten hat sich gezeigt, dass zwei verschiedene Strukturen von C_6S_8 existieren. Die β - C_4S_6 -Struktur ist dabei energetisch vorteilhaft. Fanghänel diskutiert dabei außerdem einen möglichen Zugang zu Polythiophenen.

1.3 Katalysatorentwicklung und Rhenium als neues Katalysatorsystem

Ein zentrales Problem in der Polymerchemie ist die Katalysatorentwicklung. Dabei tritt immer die Konkurrenz zwischen der Polymerisation und der Metathese auf. In den 1980iger Jahren wurden vor allem einfache Katalysatoren wie $MoCl_5$ eingesetzt. Diese Systeme sind jedoch nur begrenzt einsatzfähig und effektiv. So werden immer neue Generationen von Katalysatoren, die auf Polymerisation oder Metathese spezialisiert sind, entwickelt.^[29,31–46] In der Entwicklung gibt es verschiedene Herangehensweisen. Einige Arbeitskreise verändern vorhandene Katalysatorsysteme um die katalytische Wirkung zu modifizieren. Beispiele für solche Modifikationen stammen von Czelusniak und Mitarbeitern, untersucht an Grubbs- und Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren der zweiten Generation im Jahr 2008 (**Abb. 6**).^[47] Der Grund für diese Modifikationen war eine Polymerisation von Hydroxyalkinen zu ermöglichen. Ein weiteres Beispiel hierfür stammt aus dem Jahre 2012 von Koinis und Mitarbeitern.^[48] In dieser Arbeit wurde der Wilkinson-Katalysator zum *trans*- $[RhCl(P(OPh)_3)(PPh_3)_2]$ umgewandelt. Diese neue Form des Katalysators ermöglicht z.B. die Alkylierung von Allylacetaten. Hier deutet sich schon die Vielfältigkeit im Nutzen von Katalysatoren an und schon kleine Änderungen der Ligandensphäre können Auswirkungen auf die katalytische Aktivität haben.

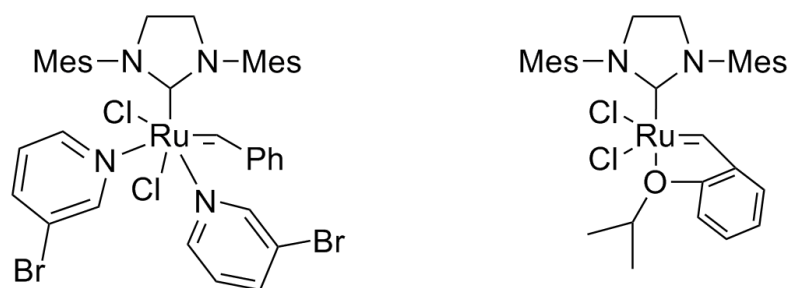


Abb. 6: Modifizierte Grubbs- (links)/Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren (rechts).

Die hauptsächlichen Katalysatorforschungsgebiete sind die Polymerisation von Ethylen (PE), von Phenylacetylen (PPA) und von terminalen Alkinen. Die Arbeitsgruppen um Rojas und Qian entwickelten 2009 Katalysatoren zur Darstellung von PE (**Abb. 7**).^[49,50] Der Nickelkomplex von Rojas ist ein zweifach bromidverbrücktes Dimer, in dem beide Nickelatome zusätzlich noch einen terminalen Bromidliganden tragen. Dieser Katalysator stellt ausschließlich PE mit einem M_w -Wert (mittlere Molmasse) von bis zu 5000 her. Die Titankomplexe von Qian zeigen unterschiedliche Aktivitäten bezogen auf die Polymerisation von Ethylen in Abhängigkeit der Liganden. Die aktivsten Spezies tragen Fluoridliganden.

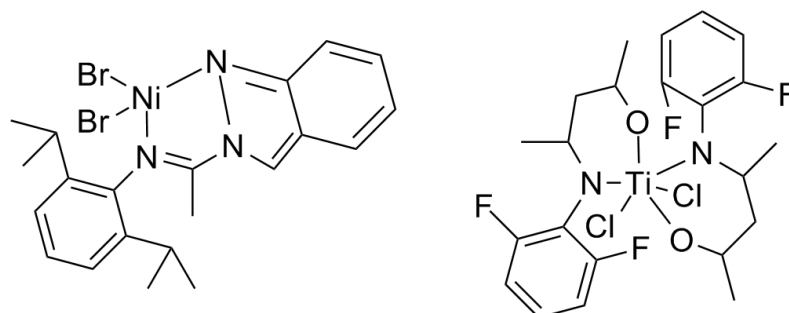


Abb. 7: Katalysatorsysteme von Rojas (links) und Qian (rechts).

Für die PPAs gab es unterschiedliche Katalysatoren die spezifisch *trans*- oder *cis*-Polymerisation hervorrufen. Für Ersteres ist die bestrahlungsinduzierte Polymerisation nach Cataldo von 2009 ein Beispiel.^[51] Die *cis*-Polymerisation kann z.B. durch $[\text{Rh}(\text{COD})\text{acac}]$ (COD: 1,5-Cyclooctadien; acac: Acetylacetonat) herbeigeführt werden.^[52] Ein sehr großes Forschungsfeld im Bereich der Katalysatorentwicklung stellt die Polymerisation von terminalen Alkinen dar (**Abb. 8**). Universelle Initiator-katalysatoren, um terminale Alkine zu polymerisieren, sind zweikernige Wolframkomplexe mit einem $[\text{W}\equiv\text{W}]^{6+}$ -Kern.^[53,54] Andere Forschungen von Szymańska-Buzar und Mitarbeitern zeigen auf, dass nicht nur die Liganden Einfluss auf die katalytische Aktivität haben, sondern auch die Oxidationsstufe des Metallzentrums.^[55] So wurde nachgewiesen, dass ein Mo^0 -Komplex zur Cyclotrimerisation der terminalen Alkine führt und ein Mo^{2+} -Komplex die Polymerisation dieser begünstigt.

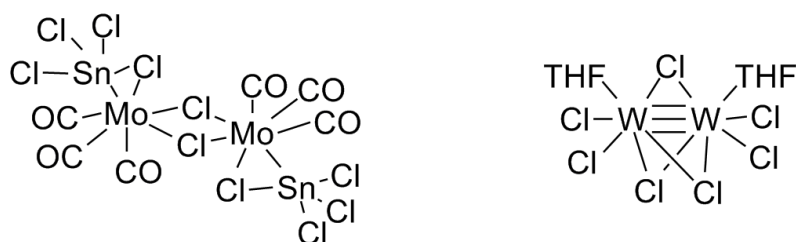


Abb. 8: Katalysatoren von Szymańska-Buzar (links) und Buzar (rechts) für die Polymerisation von terminalen Alkinen.

Neben den bekannten Entwicklungen in der Katalysatorforschung sind weiterhin Rheniumverbindungen aufgrund ihrer Fähigkeit die C-C-Bindungsbildung von Alkinen zu aktivieren von besonderem Interesse für diese Arbeit. Somit sind sie potentiell als neue Polymerisationskatalysatoren geeignet. Es gab in den vergangenen Jahren einige Forschungsgruppen im Bereich der Umsetzung von Rheniumprecursoren mit verschiedenen Alkinen. Die Kopplung von zwei oder mehr Alkinen steht dabei im Mittelpunkt dieser Arbeit (**A-C**; **Abb. 9**). Zum einen ist es interessant zu sehen, ob es möglich ist zwei verschiedene Alkine an ein Rheniumzentrum zu binden, zum anderen ob $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\text{BnSCCSBn})]$ (**D**; **Abb. 10**) als Katalysator für Polymerisationsreaktionen geeignet ist. Bekannt sind nur wenige Verbindungen des Rheniums mit verschiedenen Alkin substituenten. Herrmann et al.^[56] und Green et al.^[57] haben vorzugsweise Verbindungen mit ähnlichen oder gleichen Alkinen untersucht und strukturell charakterisiert.

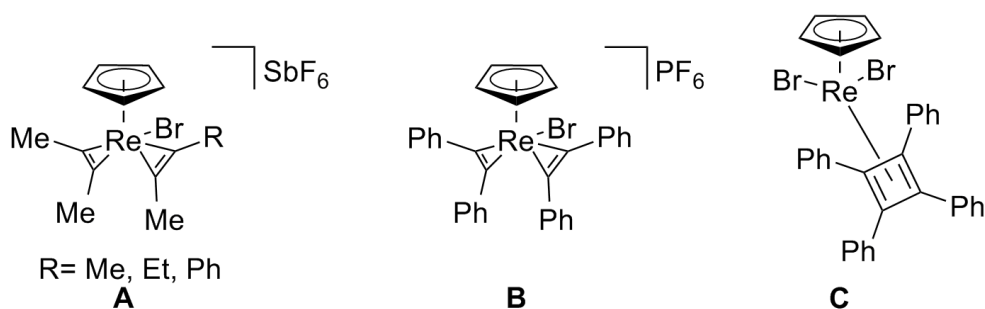


Abb. 9: Bekannte Rheniumprecursoren nach Herrmann (**A**) und Green (**B/C**).

Aus vergangenen Forschungsergebnissen der Arbeitsgruppe Seidel^[58] ist bekannt, dass Bis-(benzylsulfanyl)-acetylen verschiedene Bindungsmodi mit dem Rheniumkomplex **D** eingeht (**Abb. 10**). Dieser wird in einer mehrstufigen Synthese aus dem $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ dargestellt. Dieses wird mit Br_2 zum $[\text{ReBr}(\text{CO})_5]$ umgesetzt und durch Zugabe von Natriumcyclopentadienid (NaCp) in $[\text{CpRe}(\text{CO})_3]$ umgewandelt. Eine erneute Zugabe von Br_2 in Trifluoressigsäure bildet $[\text{CpReBr}_2(\text{CO})_2]$, die Vorstufe zu **D**, welche in einer Reaktion mit Bis-(benzylsulfanyl)-acetylen unter Rückfluss den Precursor bildet.

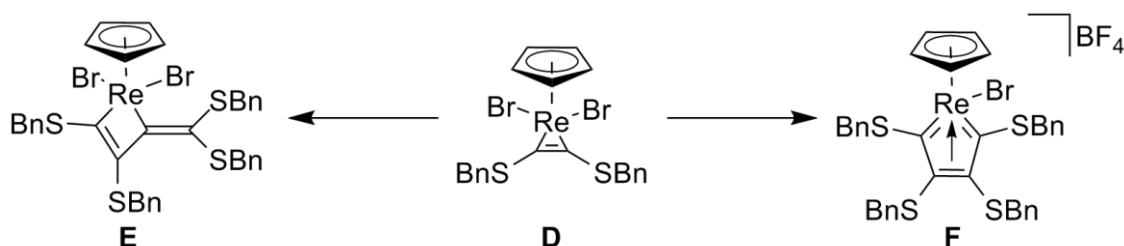


Abb. 10: Bekannte Rheniumverbindungen mit zwei Bis-(benzylsulfanyl)-acetylenen.

Vor allem der Rhenacyclopentatrienenkomplex (**F**)^[59] wirft interessante Fragen in Hinblick auf die Koordination von verschiedenen Alkinen und ihren Bindungsmodi auf. So wird im Folgenden verstärkt untersucht ob dieses Bindungsverhalten dem Bis-(benzylsulfanyl)-acetylen vorbehalten bleibt oder auch mit anderen Alkinen auftritt. Neben den bisher gezeigten Komplexverbindungen des Rheniums gibt es noch einige interessante Verbindungen mehr, die unterschiedliche Reaktionen mit Alkinen bzw. C-C-Bindungsbildung eingehen. So existieren unter anderem Rhenabenzolringe (**G**) von Jia et al.^{[60][43]}, $\text{ReI}(\text{RC}\equiv\text{CR})_3$ -Komplexe^[61] (**H**) oder von Casey et al. ein Rhenacyclopropen (**I**) (**Abb. 11**).^[62]

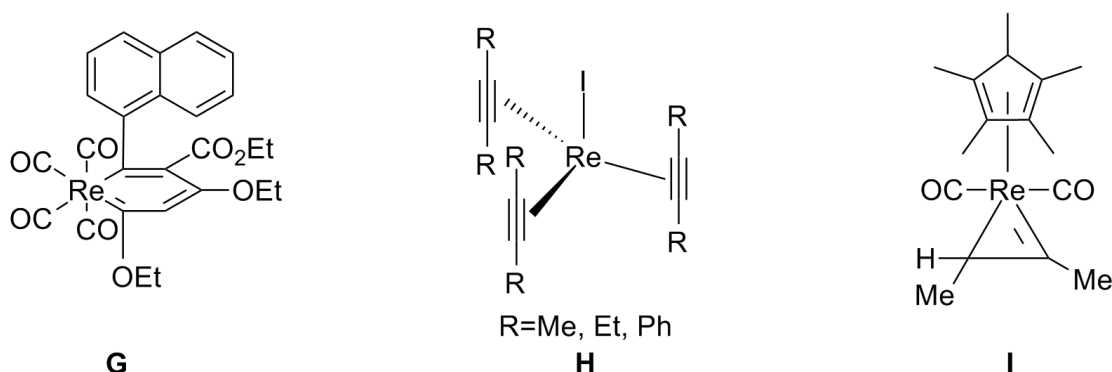


Abb. 11: Bindungsmöglichkeiten von Alkinen an ein Rheniumzentrum.

1.4 Aufgabenstellung

Aufgrund der Vorarbeiten aus den Arbeitskreisen von Masuda, Fanghänel und eigenen Ergebnissen ist es sinnvoll zunächst Polymerisationsexperimente an Alkinen (BnSCCSBn ; $\text{TMSCH}_2\text{CH}_2\text{SCCSCH}_2\text{CH}_2\text{TMS}$) mit bewährten Polymerisationskatalysatoren ($\text{MoCl}_5/\text{Ph}_3\text{SiH}$) durchzuführen. Im Anschluss werden andere Alkine auf ihre Polymerisationsmöglichkeiten untersucht und neue Katalysatorsysteme auf Rheniumbasis erprobt. Erfolgreich dargestellte Polymere werden im finalen Schritt der Untersuchungen auf Metalloberflächen aufgebracht und auf ihre Fähigkeit SAMs auszubilden überprüft. Außerdem wird die Reaktivität gegenüber Metallkomplexen untersucht.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Polymerisation von Thioacetylenen

2.1.1 Darstellung von thiosubstituierten Alkinen

Ein zentrales Thema im Arbeitskreis Seidel ist die Darstellung und Entwicklung von thiosubstituierten Alkinen.^[63] Auch in der vorliegenden Arbeit wurde in Anlehnung an diese Kenntnisse an Synthesen von Alkinen gearbeitet. Die allgemeine Synthese erfolgt aus dem Trimethylsilylacetylen. Dabei wurde stets mit *n*-Butyllithium in einem ersten Schritt deprotoniert und anschließend durch Zugabe von Schwefel ein S-Atom in die C-Li-Bindung insertiert (**Abb. 12**). Nach vollständigem Verbrauch des Schwefels wurde mit einem entsprechenden halogenierten Reagenz wie zum Beispiel Benzylbromid realkyliert.

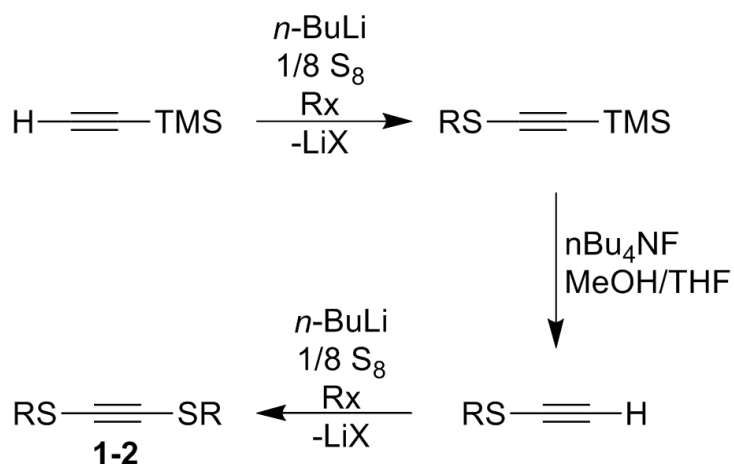


Abb. 12: Allgemeine Syntheseroute für bis-(thio)-substituierte Alkine.

So bilden sich einfach (thio)-substituierte Alkine von denen anschließend die Trimethylsilylgruppe entfernt wurde, um dann das Alkin zu protonieren. Diese Verbindung ist das Edukt für die Bildung von zweifach thiosubstituierten Alkinen, die ein Schwerpunkt der folgenden Untersuchungen sind und durch Wiederholung der ersten Reaktionssequenz (Deprotonierung, Addition von elementarem Schwefel, Alkylierung) zugänglich sind. Das folgende Schema (**Abb. 13**) zeigt die in dieser Arbeit hauptsächlich untersuchten und verwendeten Alkine für die Polymerisationen. Die symmetrischen Bis(sulfanyl)acetylene **1** und **2** sind bereits in der Literatur beschrieben.^[63] Die unsymmetrischen Verbindungen **3** und **4** hingegen wurden im Rahmen dieser Arbeit dargestellt und charakterisiert.

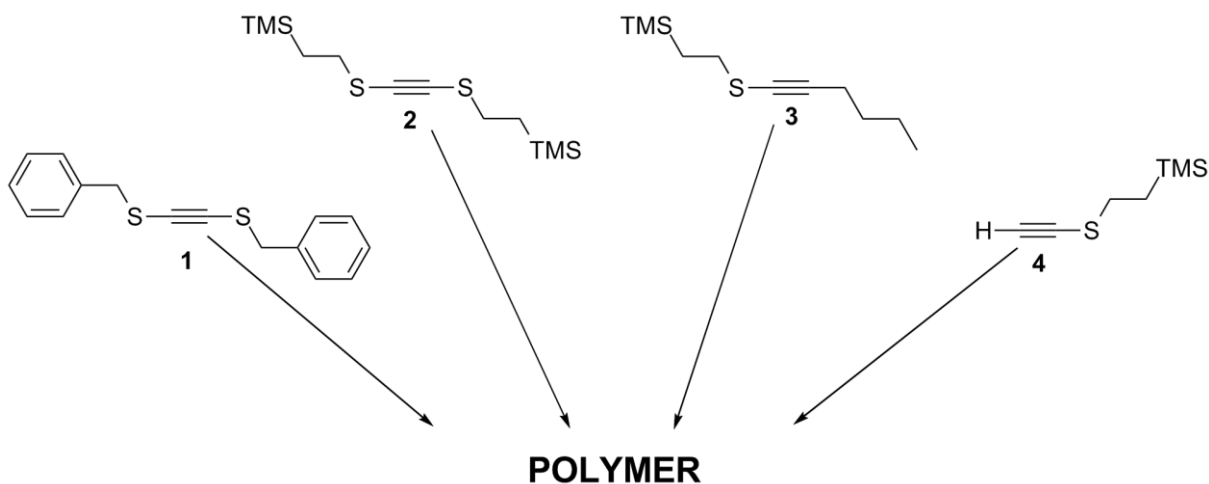


Abb. 13: Alkine für die Polymerisationsexperimente.

Symmetrische und unsymmetrische Alkine haben für die Polymerisation Vor- und Nachteile. Die symmetrischen Alkine haben den Vorteil, bei einer Polymerisation keine gemischten Produkte im Sinne der Ausrichtung und Anordnung der funktionellen Gruppen zu ergeben. Im Gegensatz dazu können in unsymmetrischen Alkinen die unterschiedlichen funktionellen Gruppen gleichmäßig oder unregelmäßig angeordnet sein und somit sehr komplexe Strukturen ergeben, welche für spätere Experimente an Oberflächen nicht geeignet sind.

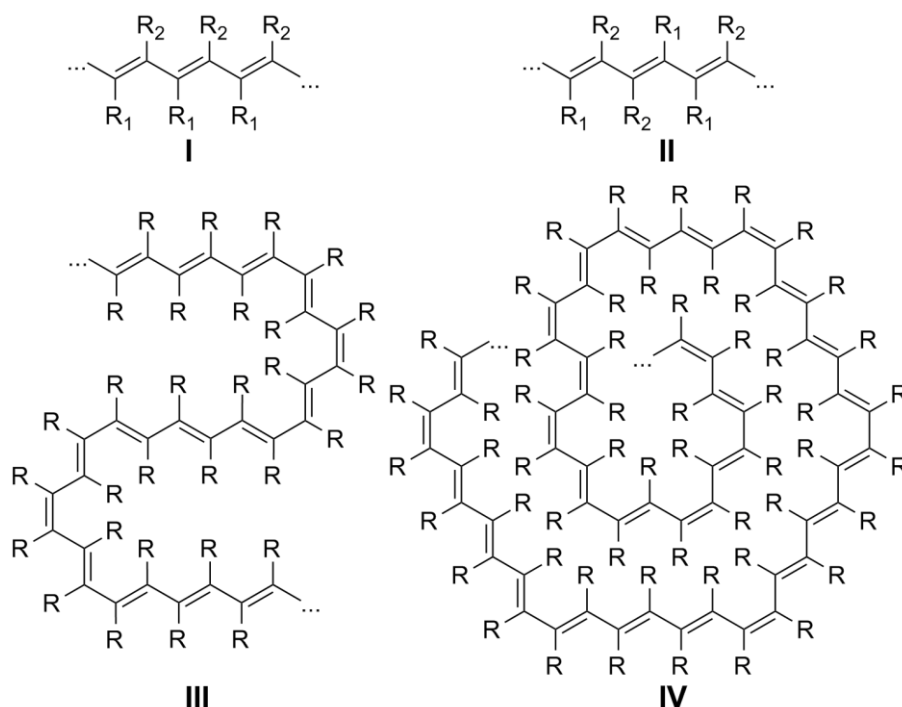


Abb. 14: Diverse strukturelle Anordnungsmöglichkeiten der funktionellen Gruppen im Polymer.

Wie im vorangegangenen Schema (**Abb. 14**) zu sehen, kann es zur Bildung unterschiedlicher Strukturen kommen. Dabei sind die Strukturtypen **I/II** lineare Anordnungen in *cis*-Konfigura-

tion. Die Struktur motive **III/IV** deuten komplexere Strukturen an, in denen die Reste mit unterschiedlichen Substituenten *cis/trans* angeordnet sein können. Um also ein geordnetes Polymer zu erhalten, ist eine hohe Regioselektivität und räumliche Kontrolle des Katalysatorsystems erforderlich.

Der Nachteil der symmetrischen Alkine gegenüber den unsymmetrischen ist die eingeschränkte Analysierbarkeit. So ist im Falle einer Polymerisation ein nicht bzw. kaum lösliches Produkt zu erwarten, wodurch die gewöhnlichen Analysemöglichkeiten wie zum Beispiel NMR-Spektroskopie erschwert werden. Im unsymmetrischen Alkin gibt es eine $C\equiv C$ -Streckschwingung die IR-aktiv ist. Diese kann auch im Pulver über ein ATR-Spektrum nachgewiesen werden. Dadurch bieten sich hier auch nach der Polymerisation Möglichkeiten zur Überprüfung der Reaktionsergebnisse.

Zunächst zur Darstellung und Charakterisierung der Alkine **3** und **4**. Das 1-*n*-Butyl-2-(trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen (**3**) wurde aus *n*-Hex-1-in analog zu den schon beschriebenen Synthesen dargestellt. Ein reines Produkt konnte durch Destillation gewonnen werden.

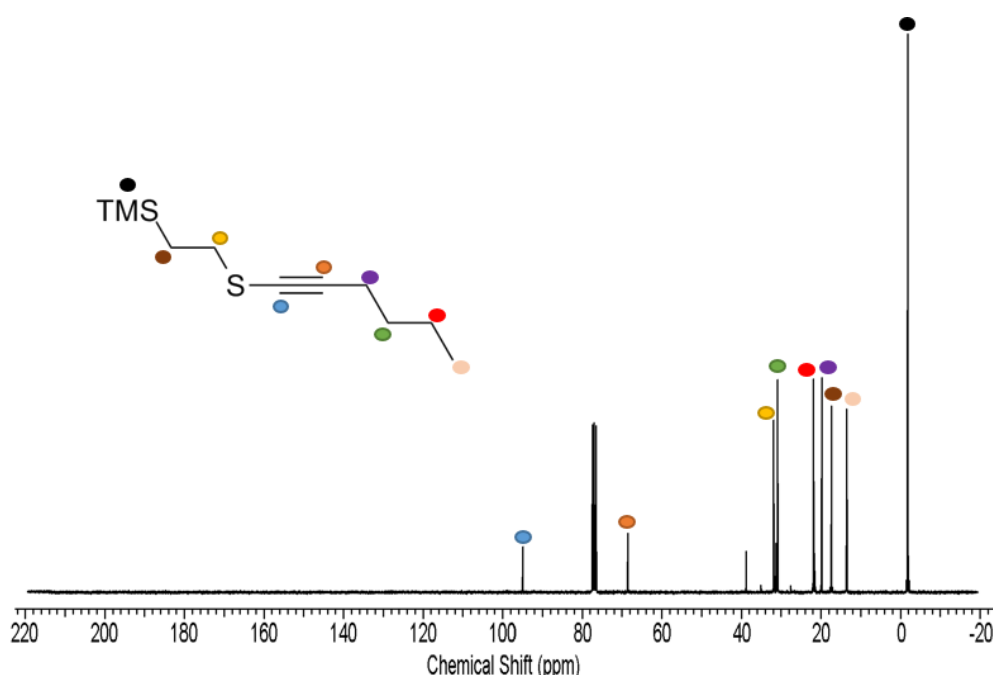


Abb. 15: ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **3**.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum (**Abb. 15**) finden sich bei 95.0 ppm das Signal des quartären Kohlenstoffatoms am Schwefel und bei 68.5 ppm das Signal des quartären Kohlenstoffatoms an der Alkylkette. Diese Resonanzen sind mit literaturbekannten Verbindungen wie dem 1-(Butylsulfanyl)-1-hexin.^[32] gut vergleichbar. Für diese Verbindung sind die Signale für das quartäre

Kohlenstoffatom am Schwefel bei 94.4 ppm und für das quartäre Kohlenstoffatom der Alkylkette bei 68.5 ppm angegeben. Im IR-Spektrum ist eine schwache Bande bei 2120 cm^{-1} zu beobachten. Diese gehört zur $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingung. Bei Chen und Mitarbeitern ist dieses Signal jedoch ausgeprägter und bei etwa 2220 cm^{-1} lokalisiert.^[44] Bei **3** ist dieses Signal stark verbreitert, was ein Effekt der zu ähnlichen Substitution an den Alkinkohlenstoffen sein kann.

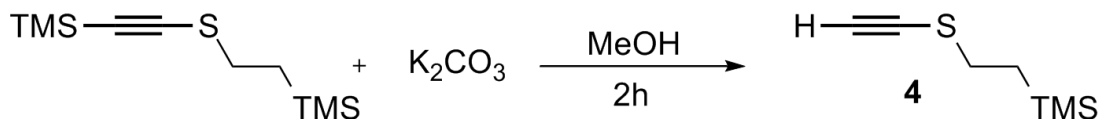


Abb. 16: Darstellung von **4**.

Die Darstellung des Alkins **4** erfolgte aus dem 1-Trimethylsilyl-2-trimethylsilylethylsulfanylacetylen (**Abb. 16**). Dabei wird die terminale TMS-Gruppe entfernt und anschließend protoniert. In dem abgebildeten ^1H -NMR-Spektrum (**Abb. 17**) sind alle charakteristischen Signale der Verbindung zu erkennen.

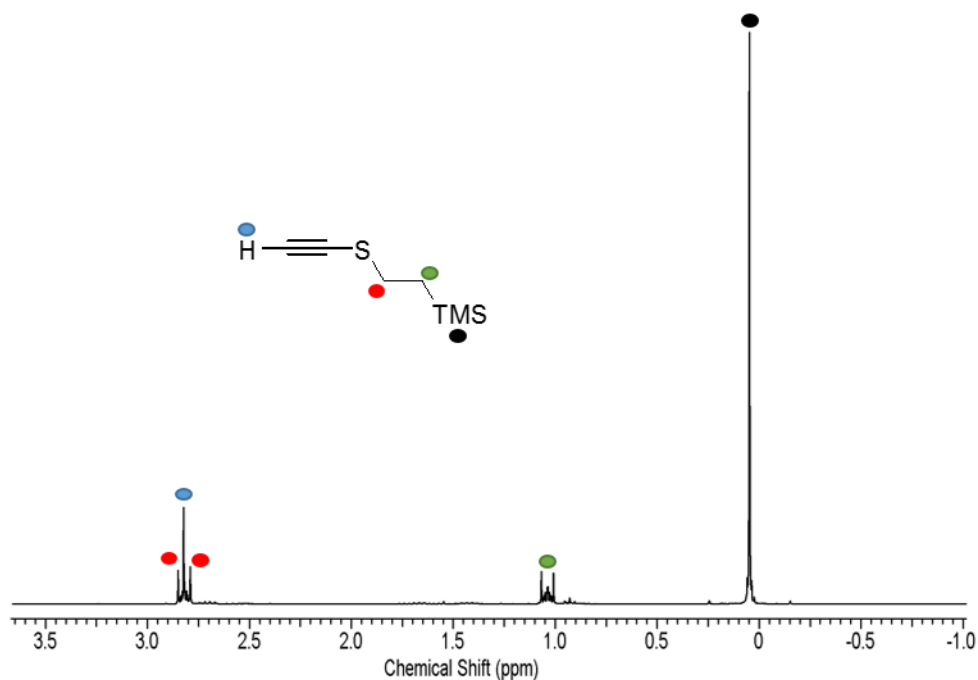


Abb. 17: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **4**.

Die Signale der CH_2 -Gruppen werden bei 2.82 und 1.04 ppm detektiert. Entscheidend für diese Verbindung ist das Signal des Protons bei 2.82 ppm, welches zufällig mit dem Signal der CH_2 -Gruppe zusammenfällt. Ein Vergleich zum Bissulfanylacetylen **2** lässt deutlich erkennen, dass

beide Signale wie hier das Signal bei 1.04 ppm aussehen sollten. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass es sich bei dem Signal im ^1H -NMR-Spektrum bei 2.82 ppm um das Proton handelt. Außerdem ergibt eine Integration ein Verhältnis von 3:2 statt 2:2. Alkin **4** konnte somit vollständig charakterisiert und in guten Ausbeuten rein dargestellt werden.

Damit wurde beschrieben, wie die vier für die Polymerisationsexperimente verwendeten Alkine sowohl dargestellt, als auch charakterisiert werden können. Alle bieten dabei unterschiedliche Möglichkeiten für die Folgechemie und die daraus resultierenden Untersuchungen. Besonders von Interesse sind dabei die Alkine **2** und **4**.

2.1.2 Polymerisation der Alkine

Zunächst mussten geeignete Katalysatorsysteme für eine Polymerisation der verwendeten Alkine **1-4** gefunden werden. Dabei stehen vor allem Publikationen von Masuda et al. im Vordergrund.^[28] Für die Verbindungen **1-3** wurden die Experimente mit dem in der Literatur beschriebenen System von MoCl_5 mit Ph_3SiH durchgeführt (**Abb. 18**).

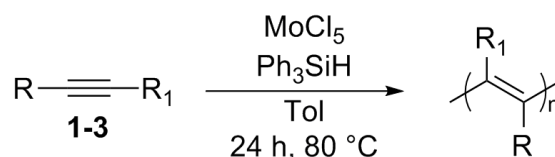


Abb. 18: Umsetzung der Alkine zu Polymeren mit 5 % $\text{MoCl}_5/\text{HSiPh}_3$ (1:2).

Die Produkte wurden unter anderem mittels NMR-Spektroskopie und Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) charakterisiert. Das GPC-Spektrum wurde aufgrund der Löslichkeit in THF aufgenommen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Polymerisationsexperimente für **1-3** diskutiert. Dabei ergab die Reaktion von **1** eine Oligomerisierung zu $(\mathbf{1})_n$. Zur Bestimmung der Masse von $(\mathbf{1})_n$ wurden zum einen die GPC und zum anderen die Massenspektrometrie genutzt. Die Massenbestimmung durch ESI-TOF-Massenspektroskopie ergibt ein Dimer als Hauptfragmentationssignal. Die GPC war in diesem Fall die zu wählende Möglichkeit zur Molmassenbestimmung. Dabei zeigt sich eine mittlere Molmasse von 1500 g/mol, was einer Kettenlänge von fünf bis sechs Monomeren entspricht. Somit ist **1** für weitere Experimente weniger gut geeignet, da es im Vergleich zu ähnlichen Systemen von Fanghänel et al. eine sehr geringe Molmasse aufweist.^[30] Aufgrund der gewonnenen Erkenntnisse wurde die Entfernung der Benzylschutzgruppen unter Reduktion mit Kaliumgraphit nicht durchgeführt, da diese Bedingungen zu drastisch und für die geringen Molmassen nicht angemessen erschienen.

Als zweites symmetrisches Alkin in diesen Untersuchungen dient Bis-(trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen (**2**). Als Variation zu **1** wurden hier andere Schutzgruppen am Schwefel eingeführt. Dabei bieten die Trimethylsilylethyl-Gruppen den Vorteil leicht entfernbar zu sein. Eine Abspaltung erfolgt in Gegenwart von Fluorid unter Bildung leicht flüchtiger Substanzen, Me_3SiF und C_2H_4 .^[64] Dadurch wird ein Zugang zum $(\text{SCCS})^{2-}$ Baustein ermöglicht, der ein interessantes Fragment in der Chemie ist, von dem bisher noch keine Verbindungen des Typs $\text{C}_n\text{S}_n^{n-}$ bekannt sind, sondern nur gemischte Verbindungen mit ungleichem CS-Verhältnis.^[65,66]

Wie in **Abb. 18** gezeigt erfolgte die Darstellung von $(\mathbf{2})_n$ aus dem Bissulfanylacetylen (**2**) analog zur Darstellung von $(\mathbf{1})_n$. Im Vergleich zu $(\mathbf{1})_n$ konnte hier eine deutlich höhere Kettenlänge im Rahmen der Polymerisation erreicht werden. Dabei wurde durch GPC-Analyse eine mittlere Molmasse von 5800 g/mol bestimmt, was 20 Monomeren entspricht. Im Vergleich zu **1** ist dieses Alkin also besser geeignet für Untersuchungen von Eigenschaften und Verhalten gegenüber Abspaltung der Schutzgruppen und anschließender Koordination an Metalloberflächen. Die literaturbekannten Versuche zur Polymerisation von bis-(thio)-substituierten Acetylenen führten ebenfalls zu Oligomeren aus 20-30 Monomereinheiten.^[30]

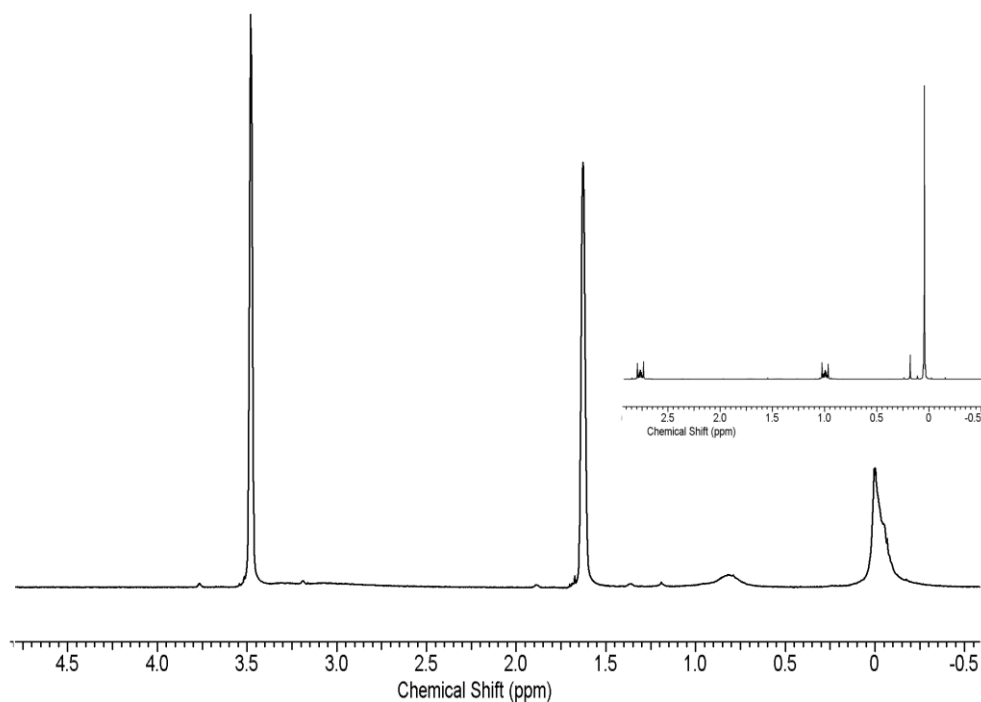


Abb. 19: ^1H -NMR-Spektrum ($\text{THF-}d_8$) von $(\mathbf{2})_n$ im Vergleich zu **2**.

Im ^1H -NMR-Spektrum (**Abb. 19**) konnte eine Oligomerisierung anhand eines verbreiterten TMS-Signales erkannt werden. Es liegt in diesem Spektrum eine deutlich verbreiterte CH_2 -Resonanz, die gegenüber dem Edukt **2** hochfeldverschoben ist, vor, was auf eine nicht-lineare Anordnung des Oligomeres schließen lässt. Dadurch sind die ohnehin kleinen Signale so stark

verbreitert, dass das zweite Signal nicht zu sehen ist. Diese Ergebnisse werden im folgenden Kapitel (2.1.3) für (2)_n und dessen weiterführende Reaktionen diskutiert.

Desweiteren wurde das unsymmetrische 1-*n*-Butyl-2-(trimethylsilylethyl-sulfanyl)-acetylen (3) als Grundlage für Polymerisationen untersucht. Der Vorteil, im IR-Spektrum eine sichtbare $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung aufzuweisen, wurde hier als Möglichkeit genutzt, um die Polymerisation zu verfolgen. Es zeigt sich an dieser Stelle, dass mit der bisher benutzten Methode keine Polymerisation stattfindet. Klar zu sehen ist dies an der $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ -Schwingung bei 2120 cm^{-1} . Bei einer Polymerisation müsste diese Bande deutlich zurückgehen oder bei vollständiger Polymerisation komplett verschwinden. Nach Masuda und Mitarbeitern lässt sich der Reaktionsverlauf am Verschwinden der Bande bei ca. 2100 cm^{-1} und am Entstehen einer Bande bei 1620 cm^{-1} ablesen.^[28] Es konnte in unserem Fall keine eindeutige Bande in diesem Bereich erkannt werden. Neben der IR-Spektroskopie wurden auch NMR-Spektren aufgenommen, in denen nur eine sehr geringfügige Verbreiterung der Signale zu beobachten ist, was ebenfalls auf keine Polymere hindeutet (Abb. 20).

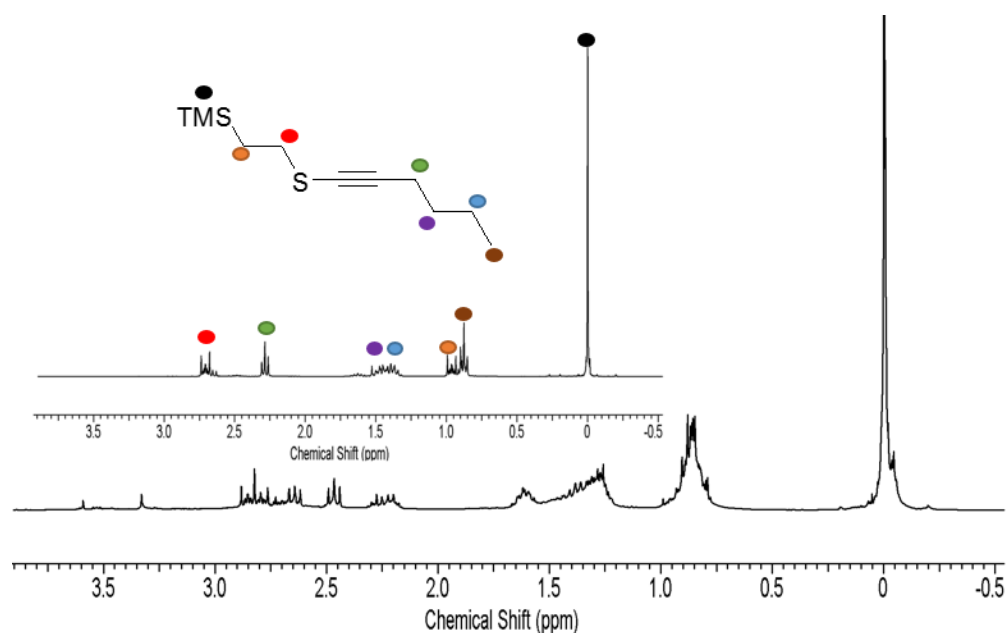


Abb. 20: ¹H-NMR-Spektren (CDCl₃) von (3)_n im Vergleich zu 3.

Somit bietet 3 keine Vorteile gegenüber dem symmetrischen Alkin 2, obwohl die IR-Beobachtungen von Vorteil sein könnten, jedoch aufgrund der nicht ablaufenden Polymerisation nicht ins Gewicht fallen.

Von den bisherigen Alkinen weicht das nun folgende 1-(Trimethylsilylethyl-sulfanyl)-acetylen (4) ab, da es sich dabei um ein terminales Alkin handelt. Für dieses Alkin musste ein geeignetes Katalysatorsystem gefunden werden. Zunächst wurde dazu ein literaturbekanntes System,

$\text{HIr(COD)(PPh}_3)_2$, erprobt.^[37] Die Darstellung erfolgt in drei Schritten aus $\text{IrCl}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$. Die Polymerisationsexperimente wurden durch GPC, Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie analysiert. Das Massenspektrum zeigt dabei hauptsächlich Mono- und Dimere, was durch eine hohe Fragmentierung der organischen Verbindung hervorgerufen wird. In der GPC hingegen wurden nachweislich Oligomere aus acht Monomereinheiten gefunden (**Tab. 1**). Ein weiterer Nachweis für eine Oligomerisierung waren die verbreiterten NMR-Signale (**Abb. 21**). Diese deuten nicht nur eine Polymerisation an, sondern auch eine ungeordnete Kettenbildung aufgrund der Verbreiterung der Signale.

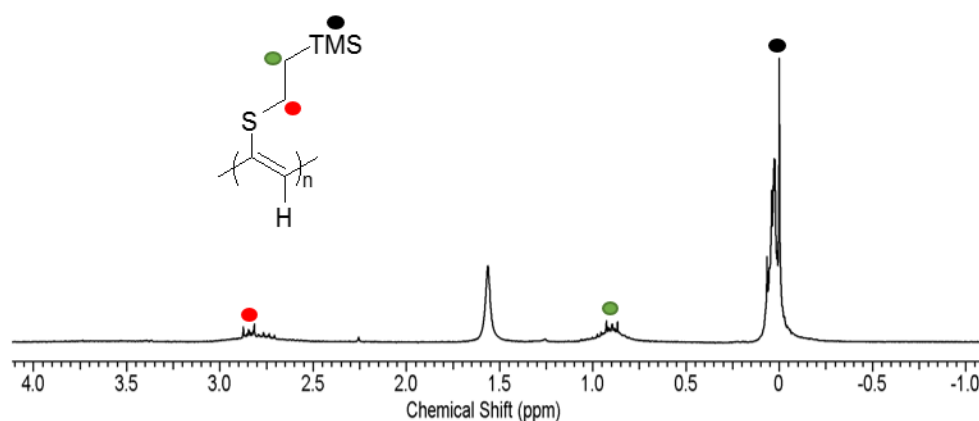


Abb. 21: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $(4)_n$.

Im Folgenden werden die weiteren Untersuchungen zur Polymerisation des terminalen Alkins dargelegt. Dabei werden am Reaktionssystem sowohl Lösungsmittel, Reaktionsbedingungen und Katalysatoren, mit dem Ziel einer Optimierung der Reaktionsbedingungen, variiert (**Abb. 22**).

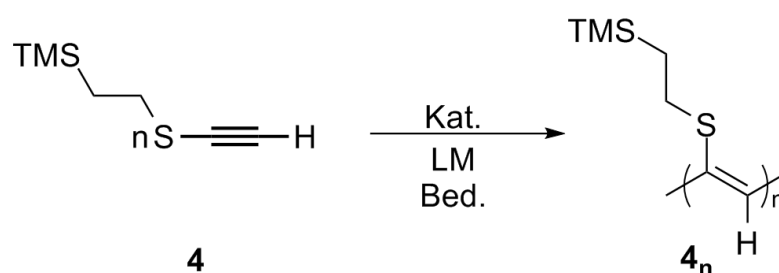


Abb. 22: Allgemeines Polymerisationsschema des terminalen Alkins.

In der folgenden Tabelle (**Tab. 1**) sind die Ergebnisse zusammengefasst. Dabei sind hier die mittlere Molmasse (M_w) und die Poly Dispersity (PD), die mittlere Streuung um den M_w -Wert entscheidend. Nach beiden Werten betrachtet ist der $[\text{Rh(COD)Cl}]_2$ -Katalysator am besten geeignet. Es können damit bis zu 18 Monomere, jedoch mit nur geringen Ausbeuten, verknüpft

werden. Vor allem liegt dies an den, neben den Oligomeren, entstehenden Di- und Trimeren in der Reaktion und an der Flüchtigkeit von **4**.

Tab. 1: Ergebnisse der GPC für verschiedene Katalysatorsysteme bei Polymerisationsversuchen.

<i>Kat./CO-Kat.</i> ^[67]	<i>Bedingungen</i>	<i>M_W</i>	<i>PD</i>
MoCl ₅ + HSiPh ₃	Tol, 80 °C, 24h	1480	2,5
HIr(COD)(PPh ₃) ₂ ^[37]	THF, 60 °C, 5h	1300	1,2
TaCl ₅ ^[27]	Tol, 80 °C, 6h	1740	1,5
[Rh(COD)Cl] ₂ + NaOH ^[31]	MeOH, 65 °C, 3h	2900	1,2
NbCl ₅	Tol, 80 °C, 24h	1010	1,05

Neben den in **Tab. 1** dargelegten Ergebnissen der Experimente gab es eine Kooperation mit dem Arbeitskreis von Prof. Tamm an der TU Braunschweig.^[38] Der Arbeitskreis um Prof. Tamm entwickelt Katalysatorsysteme für Metathese und Polymerisation von terminalen Alkinen.^[45] Für die Untersuchungen sind zwei Systeme getestet worden. Sowohl der Mo- (**5**) als auch der W-Carbinkomplex (**6**) können als Katalysator das terminale Alkin oligomerisieren (**Abb. 23**). Dabei sind einige Einzelheiten hervorzuheben. Der Wolframkatalysator erreicht einen mittleren Molmassenwert von 20000 - 30000 g/mol bei einer Poly Dispersity von 1.4 - 1.5. Das Hauptproblem der Reaktion sind die geringen Ausbeuten von unter 10 %. Dies liegt an der hier auftretenden Konkurrenzreaktion, der Metathese, deren Produkte offenbar nicht mehr an dem Katalysator polymerisiert wurden. Bei dem Molybdänkatalysator verhält es sich ebenso, nur dass hier der durch GPC ermittelte mittlere Molmassenwert 17000 - 18000 g/mol beträgt.

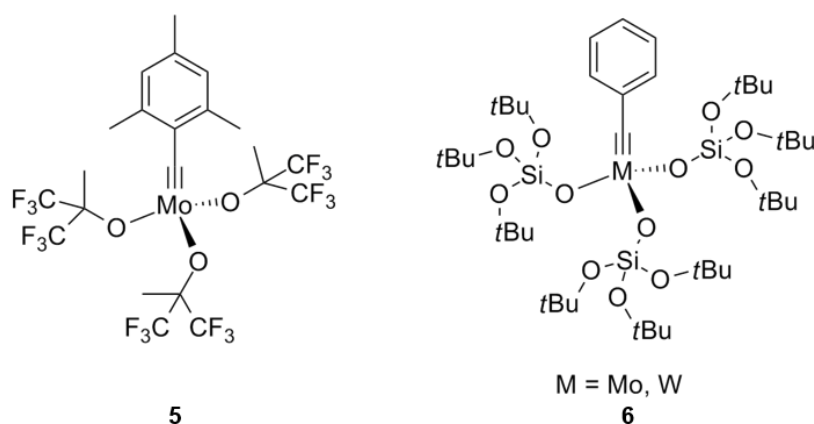


Abb. 23: Verwendeter Molybdän- (links) und Wolframkatalysator (rechts).

Zusammenfassend ist zu sagen, dass erfolgreich ein Bis-(thio)-acetylen oligomerisiert wurde und dass mit ähnlichen Molmassen wie z.B. die Gruppe um Fanghänel berichtet. Dabei steht insbesondere Verbindung **2** im Vordergrund der Untersuchungen, denn mit ihr gelang die von den Alkinen **1-3** beste Polymerisationsreaktion. Verbindung **4** hingegen konnte mit Hilfe von

speziellen Katalysatorsystemen zu deutlich höheren Molmassen verknüpft werden, allerdings gelang dies nur unter hohen Substanzverlusten im Verlaufe der Reaktionen und die IR-Spektren ermöglichten keine weiteren eindeutigen Aussagen. Aus diesen Gründen ist für Untersuchungen der Reaktivität gegenüber Schutzgruppenabspaltung und Oberflächen $(2)_n$ am besten geeignet.

2.1.3 Abspaltung der Schutzgruppen am Oligomer

Dieses Kapitel befasst sich vordergründig mit der Abspaltung der Schutzgruppen an $(2)_n$. Wie im vorangegangenen Kapitel deutlich wurde, handelt es sich bei dieser Verbindung um die am besten zu handhabende und auch darzustellende Verbindung. Aus diesen Gründen wurde hier intensiv an der Abspaltung der Trimethylsilylethylgruppen gearbeitet und im Folgenden werden die Ergebnisse dargelegt und ausgewertet.

Die Trimethylsilylethyl-Schutzgruppe lässt sich normalerweise leicht durch Fluoride abspalten.^[64] Zum Entfernen der Schutzgruppen an $(2)_n$ wurde mit Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) und Trifluoressigsäure (CF_3COOH) gearbeitet (**Abb. 24**). Dabei diente CF_3COOH der Protonierung der S⁻-Funktion. Ziel der Reaktion war eine Spezies mit der Zusammensetzung $(\text{HSC})_n$.

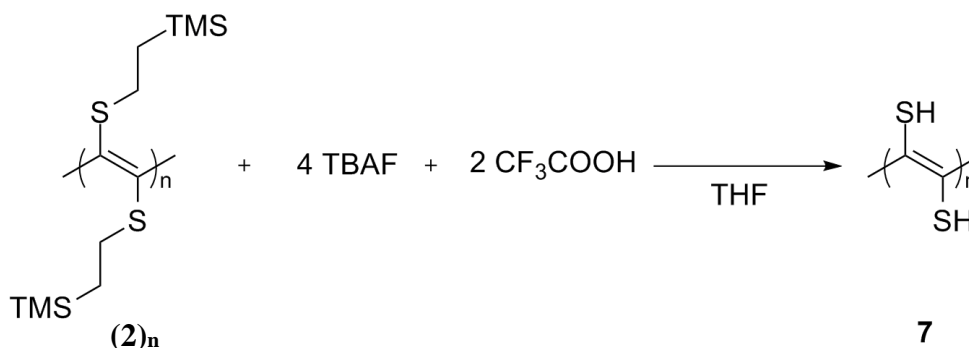


Abb. 24: Abspaltung der Schutzgruppen von $(2)_n$.

Anschließend Untersuchungen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie lassen eine Analyse der entfernten Schutzgruppen, durch Vergleich des Verhältnisses der eingesetzten Menge an TBAF gegenüber den Schutzgruppen, zu (**Abb. 25**). Dafür wurde das Verhältnis der Protonen in den Signalen der Tetrabutylgruppen mit den Protonen des Trimethylsilyl-Signals verglichen. Dieses Verhältnis lässt auf eine bis zu 80 %ige Entfernung der Trimethylsilylethyl-Gruppen schließen.

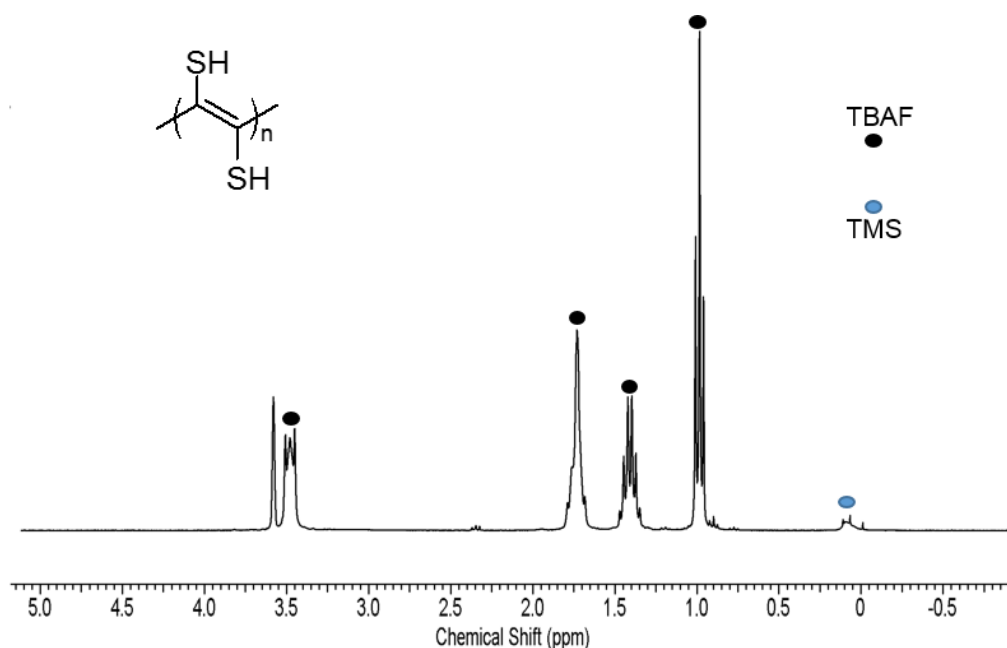


Abb. 25: ^1H -NMR-Spektrum ($\text{THF-}d_8$) von **7**.

Bei dieser Betrachtung bleibt aber zu berücksichtigen, dass natürlich eine Ungenauigkeit in diesem Vergleich auftreten kann. So ist die Probe zwar in $\text{THF-}d_8$ nach längerem Rühren löslich, aber die womöglich nicht lineare Struktur könnte das Ergebnis von 80 % beeinflussen. Als weitere Nachweismöglichkeit für die Abspaltung der Schutzgruppen und die anschließende Protonierung der S^- -Gruppe dient die IR-Spektroskopie. Es ist bekannt, dass die $\nu(\text{S-H})$ zwischen 2550 cm^{-1} und 2600 cm^{-1} auftreten.^[68] Dabei handelt es sich im IR-Spektrum um ein schwaches verbreitertes Signal. In unserem Fall konnte im IR-Spektrum ein solches Signal nicht eindeutig nachgewiesen werden (**Abb. 26**).

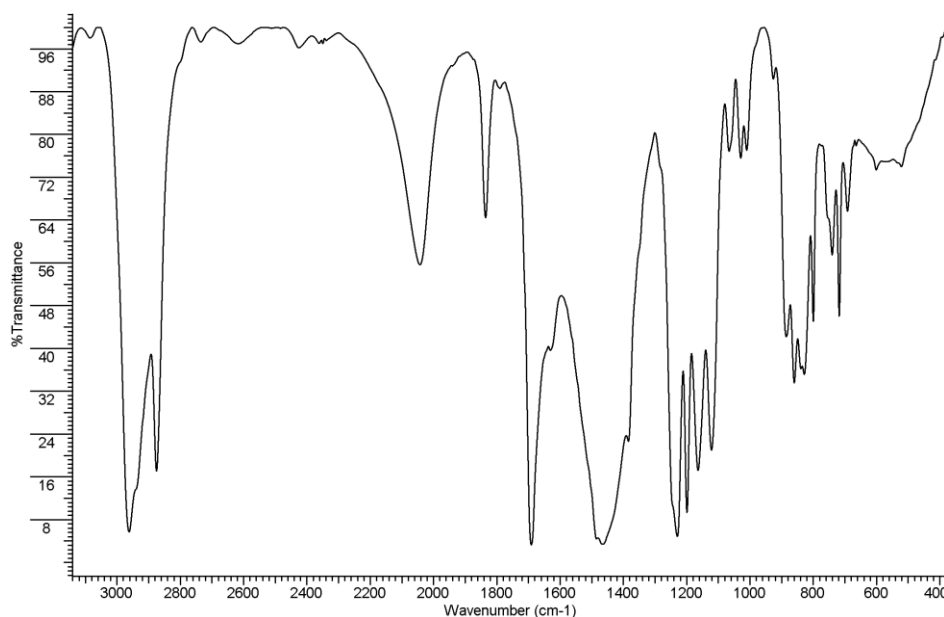


Abb. 26: IR-Spektrum von **7** (TBA: 3000 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} ; CF_3COO^- : 1680 cm^{-1} , $4\cdot 1200\text{ cm}^{-1}$, 830 cm^{-1}).

Die Ursache dafür kann in einer ungeordneten Struktur des Oligomers gesehen werden. So ist zu vermuten, dass nicht alle SH-Gruppen equivalent sind, sondern zueinander verdreht ausgerichtet sind. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass $(2)_n$ nicht linear sein muss sondern ineinander verknäult, geknickt oder gedreht sein kann. Durch diese Strukturen ist es denkbar, dass jede SH-Gruppe eine andere Schwingung zeigen kann, was in einem stark verbreiterten und schwachen Signal resultiert. Wie in **Abb. 26** gezeigt, tritt in dem erwarteten Bereich ein verbreitertes sehr schwaches Signal auf, was aus der erfolgreichen Entfernung der Schutzgruppen und der anschließenden Protonierung der S^- -Funktion resultiert.

Weiterführend wurden Bedingungen und Reagenzien der Versuche variiert, um herauszufinden, mit welcher Methode die Schutzgruppenabspaltung am effektivsten stattfindet. So wurden KF und AgF als alternative Fluoridquellen genutzt und im folgenden Schema (**Abb. 27**) werden die verschiedenen Bedingungen in den Reaktionen mit AgF dargestellt. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Produkte aus **7a-f** mit entgastem Wasser gewaschen wurden und somit kein freies AgF aus der Reaktion mehr vorhanden ist.

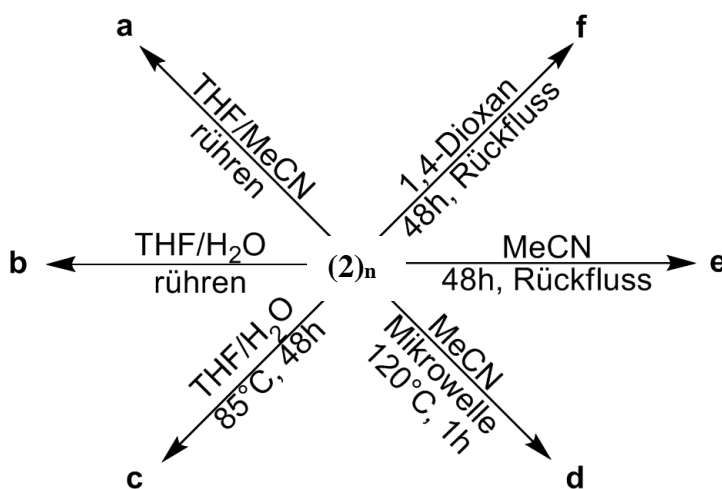


Abb. 27: Darstellung von **7a-f**.

Zur Analyse der Resultate diente die Elementaranalyse. Dabei wurde für die vollständige Schutzgruppenfreie C_nS_n -Verbindung eine Zusammensetzung von Kohlenstoff 7.90 % und Schwefel 21.10 % berechnet. Dabei ist zu beachten, dass der fehlende Hauptanteil der Elementaranalyse von dem an die S^- -Funktion gebundenen Ag^+ eingenommen wird. Das folgende Diagramm (**Abb. 28**) zeigt den Anteil des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts in Abhängigkeit zum Anteil der abgespaltenen Schutzgruppen [$x = 0 \rightarrow (RSCCSR)_{20} = 100\%$; $x = 100 \rightarrow (CSAg)_{20} = 100\%$].

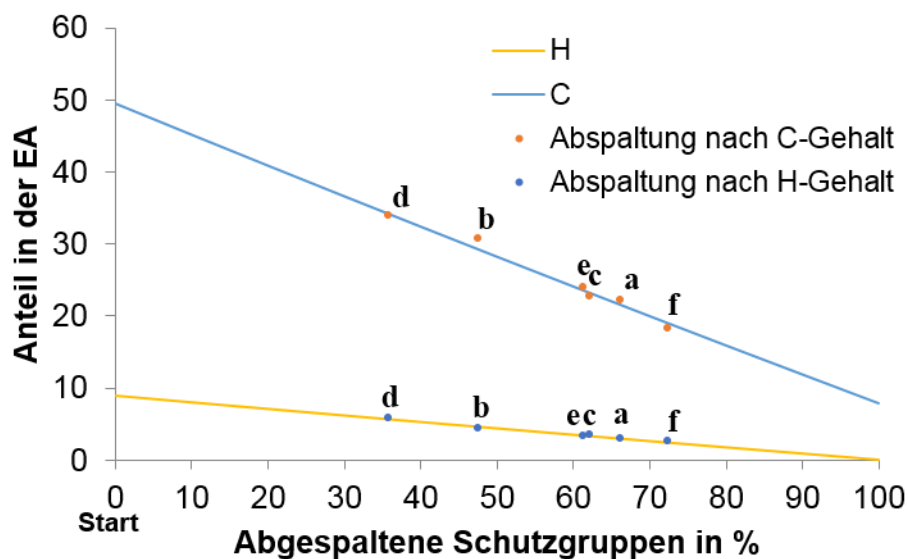


Abb. 28: Entfernte Schutzgruppen von **7a-f** in Relation zur Elementaranalyse.

Die abgebildeten Geraden resultieren aus den Überlegungen eines unendlichen Polymers unter Vernachlässigung der Anfangs- und Endgruppe. Trägt man nun die CH-Elementaranalysewerte aus verschiedenen Versuchen (**7a-f**) auf den Geraden ab, kann der Abspaltungsgrad ermittelt werden. Es ist klar zu erkennen, dass die Bedingungen der Reaktion das Ergebnis stark beeinflussen. So ist Methode **7d** mit etwa 35 % abgespaltenen Gruppen deutlich schlechter als Methode **7f** mit fast 73 %. Damit bestätigen sich die erzielten Ergebnisse aus dem früheren NMR-Spektrum (**Abb. 25**).

Um dies weiterführend zu unterstützen wurde eine thermogravimetrische Analyse (TGA) an Luft durchgeführt. Bei diesem Vorgehen wurde ausgenutzt, dass sich die Silberionen an die S⁻-Gruppen gebunden haben und im Oligomer verbleiben. Im Rahmen der Zersetzung in Gegenwart von Sauerstoff konnte nun im Vergleich zu (**2**)_n festgestellt werden, wieviel Ag nach der Zersetzung zurückbleibt. Im Falle des Eduktes gab es einen Masseverlust von 99 %, da die entstehenden Komponenten flüchtig sind. Für das Ergebnis von **7f** hingegen wurde nur ein Masseverlust von maximal 66 % aufgenommen (**Abb. 29**). Die verbleibenden 34 % entsprechen den nicht flüchtigen Silberkomponenten in den Proben. Dies bleibt bei einer Zersetzung des restlichen Polymers über und ergibt einen Abspaltungsgrad von 50 %. Auffällig ist der ähnliche, in den Kurven sichtbare, Zerfall der Verbindungen. Die Ursache hierfür ist sicherlich die ähnliche Struktur. Dabei findet der Zerfall entlang des CC-Stranges statt und der ist in beiden Verbindungen ähnlich. Aus diesem Grund ist ein ähnliches Zerfallsmuster zu beobachten, welches aufgrund der Anzahl an abgespaltenen Schutzgruppen auf unterschiedlichen Massenniveaus abläuft.

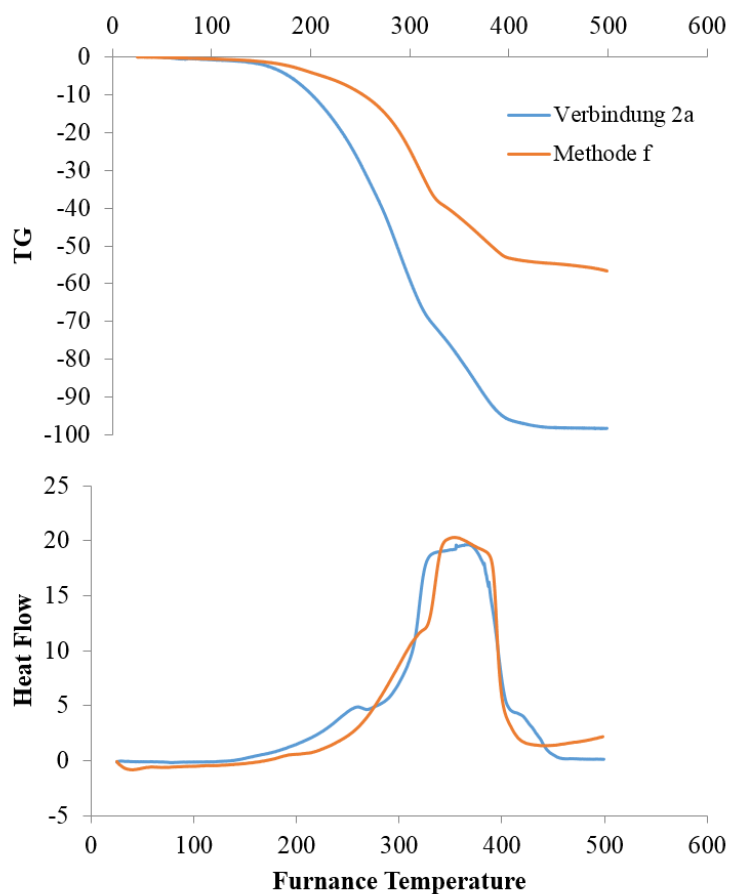


Abb. 29: Thermogravimetrische Analyse von **7f**.

Um weiterhin nachzuweisen, ob es sich beim Rückstand wirklich um Silber handelt, wurden die Rückstände der TGA mit Pulverdiffraktometrie analysiert (**Abb. 30**).

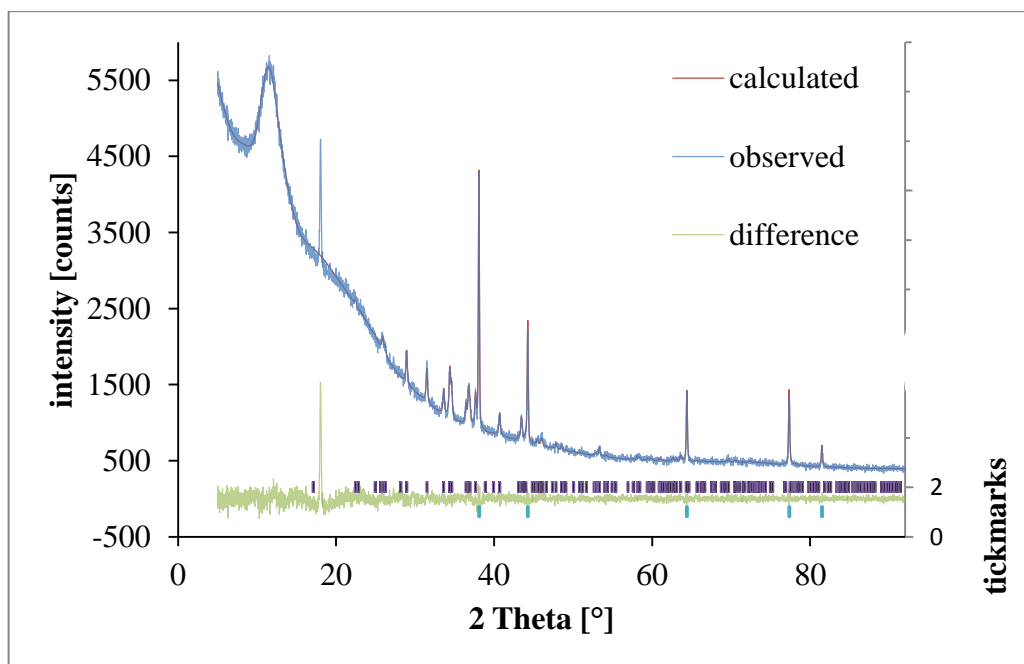


Abb. 30: Auswertung des Pulverdiffraktogramms nach der TGA des entschützten Oligomer.

Dabei konnten vorrangig Silber und Silbersulfid nachgewiesen werden, aber auch Spuren anderer Sulfide, wie zum Beispiel SiS_2 oder auch Oxide wie Ag_2O oder SiO_2 . Das Signal bei 18° konnte nicht aufgeklärt werden.

Dies belegt, dass es möglich ist, drei Viertel der Schutzgruppen von den Oligomeren abzuspalten und funktionelle S^- -Gruppen zu erhalten. Mit dieser Erkenntnis bieten sich neue Möglichkeiten für Reaktionen und Untersuchungen an. So ist die Koordination an Metalle oder an Metalloberflächen eine interessante weiterführende chemische Richtung. Außerdem kristallisiert sich deutlicher heraus, dass es sich bei dem Oligomer um keine linear angeordnete Spezies handelt, da diese es nicht so erschweren würde, sämtliche Schutzgruppen zu entfernen. Vermutlich liegt das Oligomer also eher in „Knäulform“ vor. Mit der erfolgreichen Entfernung der Schutzgruppen kann im folgenden Kapitel die Reaktivität gegenüber Oberflächen und Metallen besprochen werden.

2.1.4 Reaktionen mit Metallen und an Oberflächen

Ein großes Ziel neben der Darstellung von Polymeren war die Koordination von Metallionen an die Thiolgruppen bzw. das Aufbringen der Polymere auf eine Metalloberfläche wie z.B. $\text{Au}(111)$. Für erste Untersuchungen, dem Verhalten gegenüber Metallen, wurden Koordinationsexperimente mit dem Ni(II) -Komplexbaustein $[\text{Ni}(\text{dppe})]$ (dppe: 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan) durchgeführt (**Abb. 31**). Ziel dieser Experimente war eine Koordination des Metallzentrums über zwei Thiolatgruppen. Um dies zu erreichen wurde **7f** mit dem $[\text{Ni}(\text{dppe})]$ in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt.

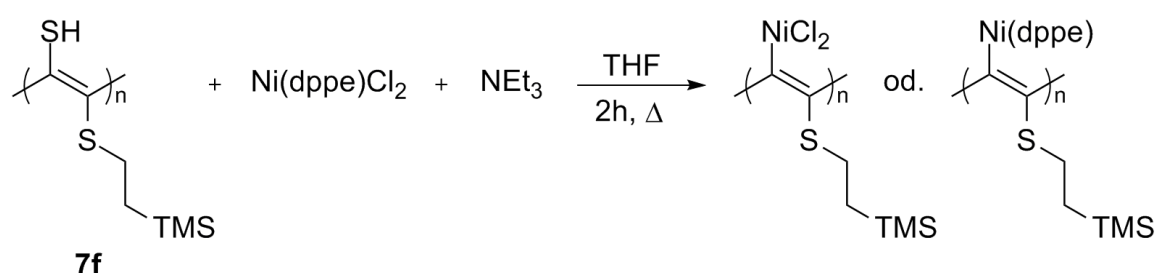


Abb. 31: Koordination von Nickel an **7f**.

Die Reaktion wurde mit Hilfe von ^{31}P -NMR-Spektroskopie (**Abb. 32**) verfolgt. Dabei dienten die Signale des $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ und des dppe-oxids als Vergleich. Im Spektrum des Produktes war das Signal bei $+57\text{ ppm}$ vom $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ nichtmehr vorhanden. Wie in (**Abb. 31**) gezeigt ist die Bildung von zwei Produkten möglich, diese sind im NMR vorhanden. Das Signal bei -12 ppm entspricht freiem dppe und weist somit auf eine Koordination von freiem Ni^{2+} hin. Eines der Signale liegt, mit $+28\text{ ppm}$, dem dppe-oxid nahe, welches bei $+32\text{ ppm}$ liegt. Dieses

Signal könnte aber auch zum Ni(dppe) koordinierten Produkt gehören, genau wie auch das Signal bei +44 ppm. Es ist auch möglich, dass in der Reaktion weitere Spezies durch Bildung und Reaktion von HCl entstehen.

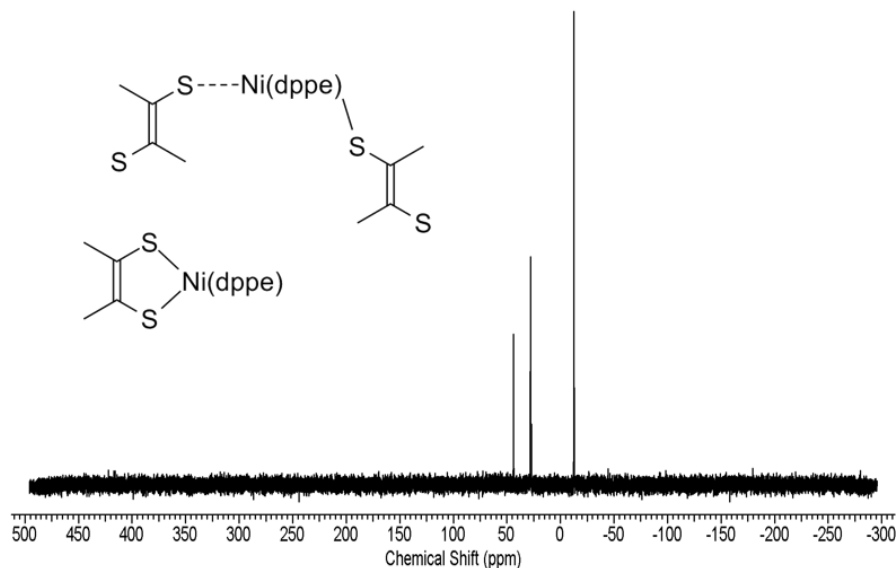


Abb. 32: ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) der Ni-Koordination an **7f**.

Der Reaktionsverlauf und die Spektren deuten also auf eine Koordination hin, jedoch gelang es nicht die Produkte rein voneinander zu isolieren. Ein weiteres Experiment beinhaltete Ni(dppe) Cl_2 in einer Mikrowellenreaktion mit TBAF umzusetzen. Dabei wurde **7f** gemeinsam mit Ni(dppe) Cl_2 , Triethylamin und THF in das Mikrowellengefäß gegeben und für 45 min bei 120 °C gehalten.

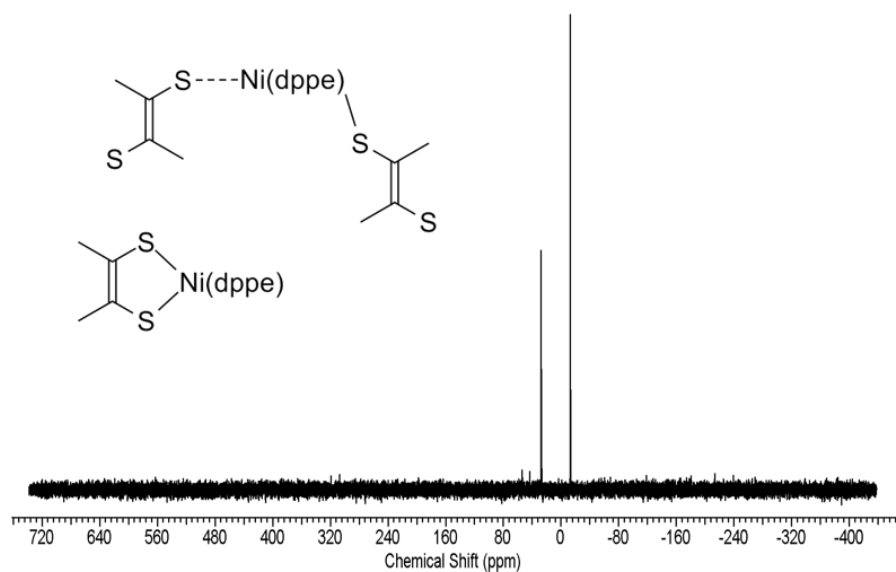


Abb. 33: ^{31}P -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **7f** nach der Mikrowellenreaktion in Gegenwart von Ni(dppe) Cl_2 .

Im ^{31}P -NMR-Spektrum (**Abb. 33**) zeigen sich dabei erneut die bereits gefundenen Signale. Jedoch ist das Signal bei +44 ppm äußerst klein und ein neues ebenfalls kleines Signal bei +54 ppm ist vorhanden. Leider ließ sich hier ebenfalls keine Verbindung rein isolieren. Literaturverbindungen wie $\text{Ni}(\text{dppe})(\text{TDT})$ (TDT: Toluoldithiol) oder $\text{Ni}(\text{dppe})(1,2\text{-BDT})$ (BDT: Benzoldithiol) von James Darkwa liegen im Bereich von +58 ppm und weisen darauf hin, dass es sich um *cis*-Komplexe handelt.^[69]

Diese Untersuchungen geben einen ersten Einblick in die Fähigkeit von **7f** mit Metallen zu reagieren. Im Folgenden werden darum Experimente und Untersuchungen an Si-Wafern und Au(111) Oberflächen betrachtet.^[70] Ziel war es, **7f** über die Thiolatgruppen an die Au(111) Oberfläche zu binden und anschließend durch Rastertunnelmikroskopie (STM)^[71–73] und Rasterkraftmikroskopie (AFM) zu untersuchen. Dabei sollten sich entweder selbstorganisierende Monoschichten (SAMs) ausbilden, oder aber die Wechselwirkungen zur Au-Oberfläche sollten eine ordnende Wirkung auf das Polymer ausüben.^[74] Die anschließenden Messungen sind in Kooperation mit dem physikalischen Institut der Universität Rostock, speziell dem Arbeitskreis von Prof. Speller, durchgeführt worden und ergaben mehrere interessante Ergebnisse. Die Untersuchungen im STM erwiesen sich dabei als schwierig. So gelang es im Rahmen der Untersuchungen nicht, die Probe zu kontaktieren um mit der Spitze Messdaten aufzunehmen.

Für weitere Untersuchungen konnte die stabile Metall-Schwefel-Bindung, wenn das Polymer an eine Metalloberfläche gebunden ist, ausgenutzt werden. Die nun folgenden Ergebnisse sind das Resultat von AFM-Messungen auf Si-Wafern. Dazu wurde eine gering konzentrierte Probe von **7f** in THF auf eine Si-Oberfläche aufgetragen und das Lösemittel verdunstet. Die Probe wurde im non-Kontakt-Verfahren gemessen. Dabei wurden die anziehenden Van-der-Waals-Kräfte gemessen. Im Rahmen dieser Experimente konnten verästelte Gebilde auf der Oberfläche ausgemacht werden (**Abb. 34**). Diese Verästelungen haben eine Breite von 30 bis 40 nm und eine Höhe von ca. 2 nm. Dies passt zu den berechneten Maßen der Oligomere und ist eine weitere Bestätigung von **7f**. Die längliche Ausdehnung der Gebilde deutet darauf hin, dass sich mehrere Oligomere seitlich aneinander reihen und kettenartige Stränge ausbilden. Bei den sichtbaren runden Punkten handelt es sich um Artefakte auf der Oberfläche, die auch in einer Leermessung nachweisbar waren.

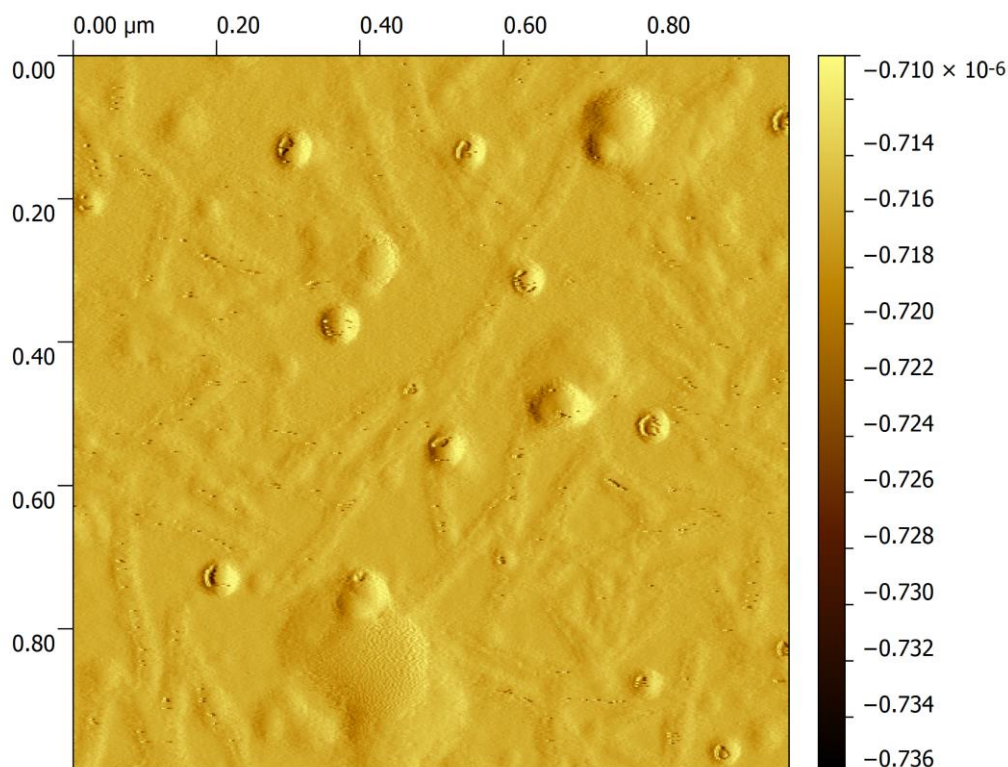


Abb. 34: AFM von **7f** auf einem Si-Wafer aufgetragen aus einer THF-Lösung.

Eine weitere Möglichkeit polymere Alkine zu erzeugen ist *in situ* auf einer Goldoberfläche (Au111). Auf diese Weise können sich die Monomere auf der Oberfläche anordnen und Polymerschichten ausbilden (SAMs). Dementsprechend sollte in einem weiteren Versuch ein SAM direkt auf der Au(111)-Oberfläche geformt werden.^[25,75,76] Dazu wurde vom 1-Trimethylsilyl-2-(trimethylsilylethyl-sulfanyl)-acetylen die einzelne TMS-Gruppe abgespalten und S⁻ gebunden (**Abb. 35**). Die Lösung wurde auf eine Konzentration von 1 mmol verdünnt und in die Glovebox gebracht.

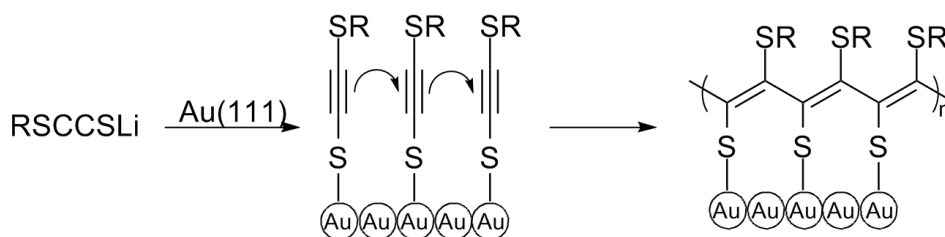


Abb. 35: *In-situ* Bildung eines SAM.

Anschließend wurde eine Au(111)-Probe in die Reaktionslösung getaucht. Ein Streifen der Probe wurde mit PTFE-Band abgedeckt um eine Referenzfläche für die Messungen zu haben. So sind Ablagerungen der Substanz auf der Oberfläche sichtbar (**Abb. 36**). Dabei bildet sich allerdings nicht die zu erwartende terrassenartige Form aus, sondern es bilden sich Ballungsräume an vorausgeprägten Unregelmäßigkeiten in der Oberfläche der Goldschicht. Somit

konnte beobachtet werden, dass die Substanz sich auf der Probe anlagert. Es gelang in diesem System nicht, die richtigen Bedingungen für die Ausbildung eines SAMs zu finden. Weiterhin ist zu bemerken, dass es sogar Bereiche gab in denen immer noch die reine Goldoberfläche vorhanden war. Dies zeigen die Phasenbilder in **Abb. 36** deutlich anhand der dunklen Flächen. Elektrische Messungen zeigten, im Vergleich zur reinen Goldoberfläche gleiche Werte und bestätigten somit, dass es sich bei den dunklen Bereichen im Phasendiagramm um die reine Goldoberfläche handelt.

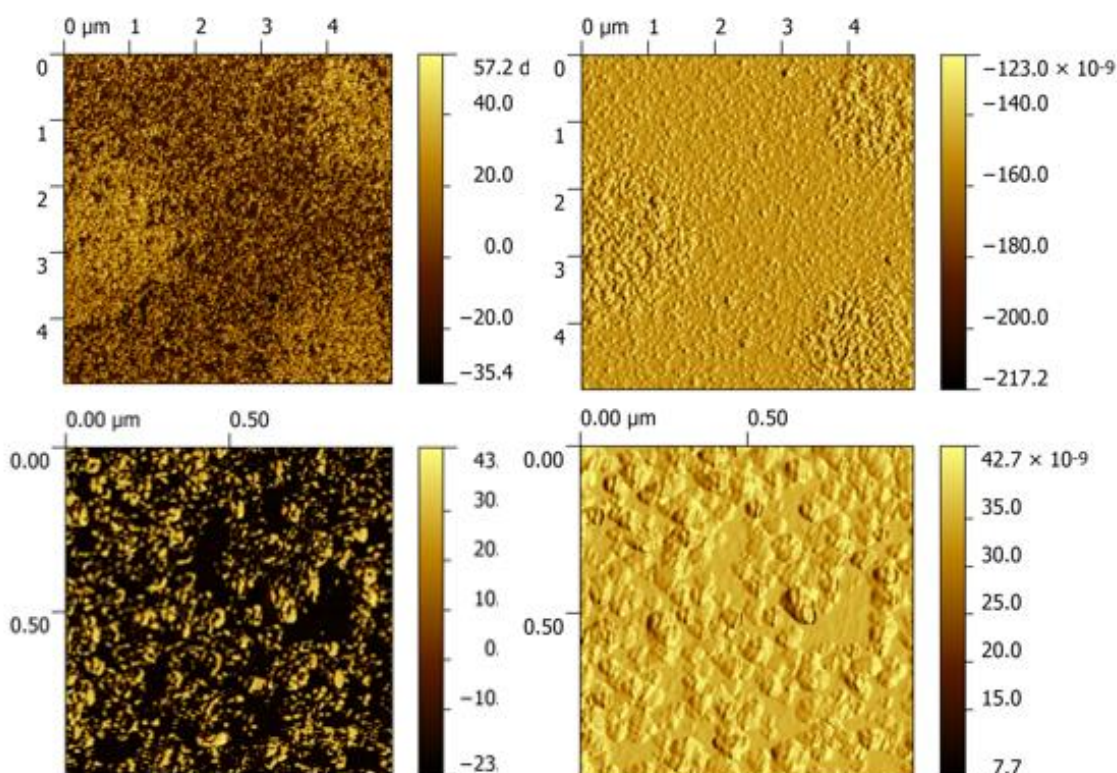


Abb. 36: $\text{SCSCH}_2\text{CH}_2\text{TMS}$ auf Au(111). Phasenbilder (links) und Topographiebilder (rechts).

Mit den Experimenten konnten bis hierhin mehrere Ergebnisse erhalten und bestätigt werden. Zum einen gelang es, Oligomer aus **2** darzustellen und durch analytische Methoden nachzuweisen. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Entfernung eines hohen Prozentsatzes an Schutzgruppen erfolgreich durchgeführt werden kann. Darüber hinaus gelang auch ein Auftragen des Poly(sulfid)-Oligomers auf einen Si-Wafer und eine Au(111) Oberfläche.

2.2 Reaktionen am $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\text{BnSCCSBn})]$ (**8**)

Ein weiterer wichtiger Schritt in der Polymerchemie ist die Entwicklung und Erprobung neuer Katalysatorsysteme. Im Arbeitskreis Seidel wurde ein Rheniumsystem (**8**) entwickelt, welches in der Lage ist C-C-Knüpfungsreaktionen durchzuführen. Im Folgenden wird diese Fähigkeit weitergehend untersucht.

2.2.1 Darstellung einer Rhenium-Oxo-Verbindung

Im Zentrum der Untersuchungen mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\text{BnSCCSBn})]$ (**8**) steht die Reaktivität mit Alkinen. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den Versuchen, mehrere Alkine am Rheniumzentrum zu binden und diese in der Koordinationssphäre miteinander zu verknüpfen. Ein Weg dorthin wäre die Bildung einer Rhenium-Oxo-Spezies. Durch anschließende schrittweise Protonierung könnten nach folgender Dehydratisierung ein zweites und drittes Alkin gebunden werden.

Untersuchungen zu Rhenium-Oxo-Spezies wurden bereits 1988 von Herrmann und Mitarbeitern publiziert.^[77] Die dabei entwickelte Synthese diente in folgenden Untersuchungen als Grundlage.

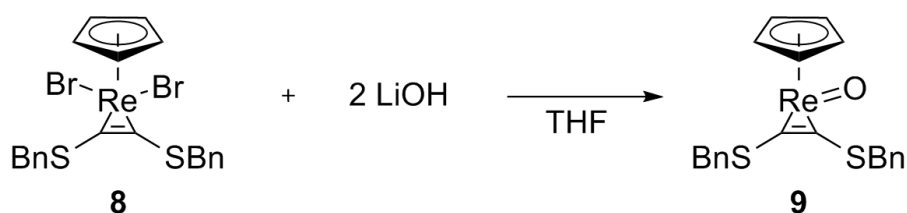


Abb. 37: Darstellung von **9**.

Bei einer entsprechenden Reaktionsführung (**Abb. 37**) nach Herrmann konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Erst durch Modifikation der Reaktionsbedingungen kam es zu der gewünschten Bildung einer Rhenium-Oxo-Spezies. Dabei wurde die Reaktion für 24 h bei 55 °C gehalten, um die benötigte Aktivierungsenergie dem Reaktionssystem zuzuführen. Die Reaktion wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt und die Signale von **8** bei 5.69 ppm und 4.95 ppm verschwanden vollständig (**Abb. 38**). Stattdessen gab es eine Hochfeldverschiebung des Cp-Signals zu 5.35 ppm und des Signals der CH_2 -Gruppen zu 4.38 ppm.

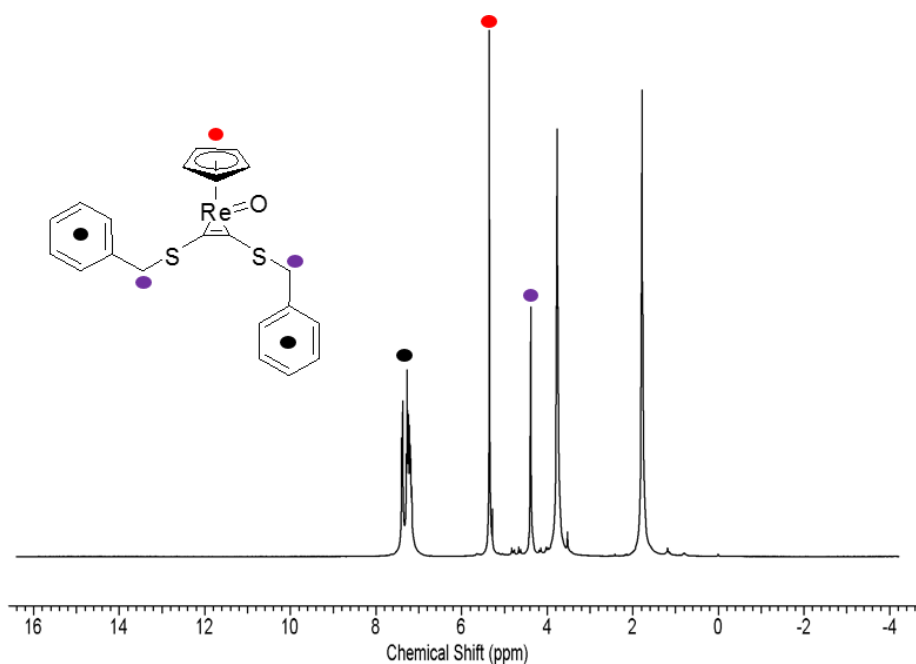


Abb. 38: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **9** (nicht markierte Signale: THF).

Desweiteren wurde die Verbindung außerdem durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie analysiert (**Abb. 39**). Das Signal der CH_2 -Gruppen liegt bei 43.5 ppm und ist gegenüber **8** nur um 0.1 ppm verschoben. Wie zu erwarten ist der Einfluss des gebundenen Sauerstoffs auf die CH_2 -Gruppen sehr gering. Jedoch ist der Einfluss auf den Cp-Ring vorhanden. Das Signal ist um 3.8 ppm gegenüber dem Edukt verschoben und das Signal liegt bei 91.0 ppm.

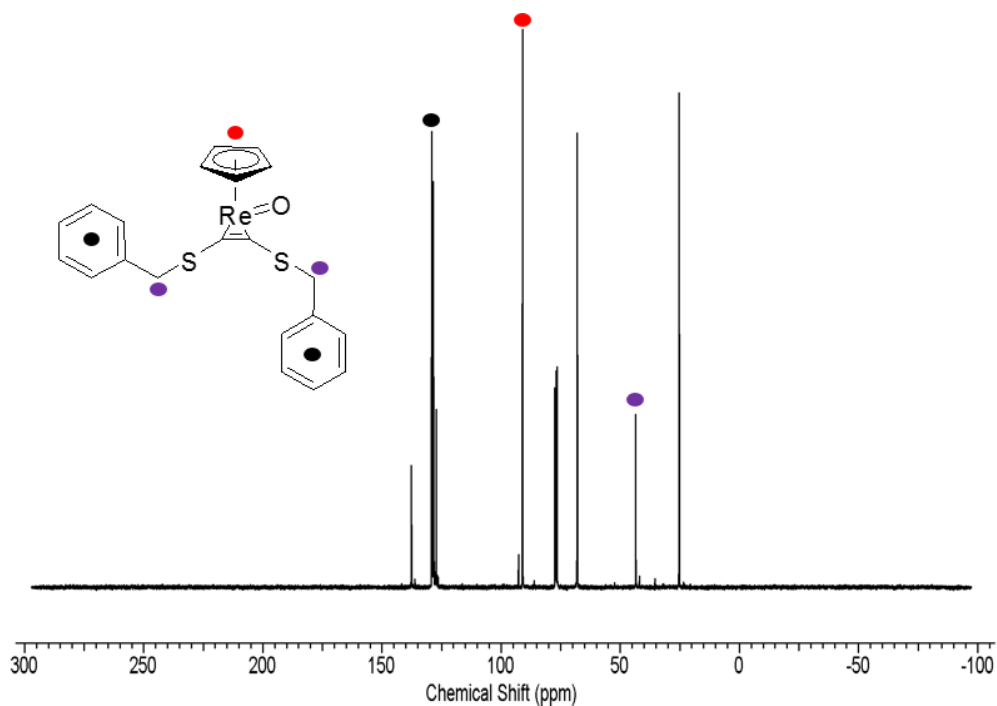


Abb. 39: ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **9**.

Weiterführende Reaktionen, wie z.B. eine Dehydratisierung am Sauerstoff und anschließende Koordination von Alkinen, konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden. Deshalb werden in den folgenden Kapiteln verschiedene Alkinkoordinationsreaktionen an **8** untersucht. Vorrangig steht dabei der Einfluss der Halogensubstituenten auf die Art der Koordination der Alkine an das Metallzentrum im Mittelpunkt.

2.2.2 Umsetzung von **8** mit Diphenyl- und Diiodacetylen

Zu den Untersuchungen der Alkinkoordination wird es im Folgenden um die Koordination von zwei unterschiedlichen Alkinen am Rheniumzentrum gehen. Als Ausgangsverbindung für diese Untersuchungen dient im weiteren Verlauf $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\text{BnSCCSBn})]$ (**8**). Ziel dabei ist es, den Einfluss der spezifischen Substituenten am Alkin auf das Reaktionsverhalten, d.h. die Tendenz zur C-C-Bindungsknüpfung im Komplex, zu untersuchen (**Abb. 40**). Dabei ist Verbindung **10**, gebildet durch die Umsetzung von **8** mit einem Silbersalz und Bisbenzylacetylen, ein einzigartiger Rhenametallacyclopentatrienkomplex.

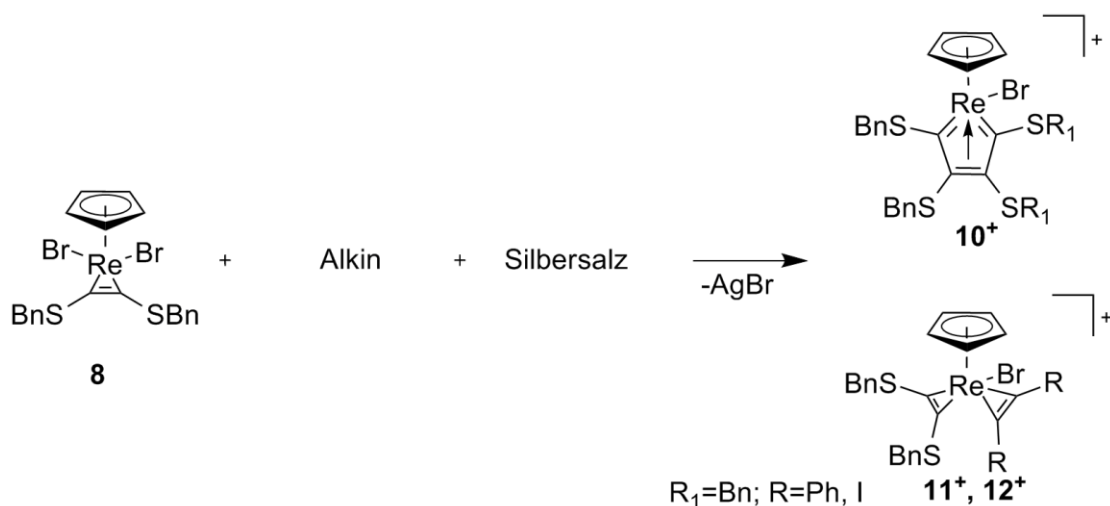


Abb. 40: Reaktionswege von **8** mit Alkinen unter Bromideliminierung.

Als einfaches Alkin, für weitergehende Untersuchungen, dieses Reaktionsverlaufs bietet sich das Diphenylacetylen (Tolan) an. Dabei handelt es sich um einen luftstabilen weißen Feststoff, der in den benötigten Lösungsmitteln gut löslich ist. Die Umsetzung mit **8** in Gegenwart von AgOTf in Dichlormethan führt dabei in einer schnellen Reaktion zum $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSCCSBn})(\text{PhCCPh})]\text{OTf}$ (**11-OTf**). Dieses ist anhand des Farbumschlags von grün zu violett und dem sich bildenden AgBr -Niederschlag leicht nachzuvollziehen. Der entstandene Komplex lässt sich kristallisieren und charakterisieren (**Abb. 41**).

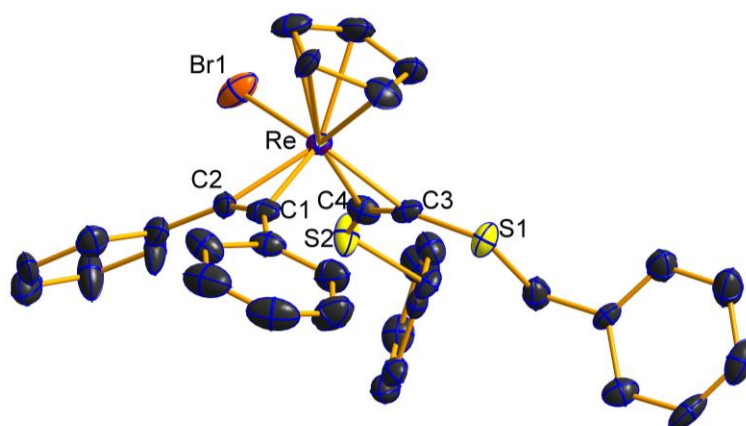


Abb. 41: Molekülstruktur von **11⁺**. Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, T=173 K).

Bei Alkinkomplexen gibt es für die Alkine immer die Möglichkeiten als Zwei- bzw. Vierelektronendonorsysteme zu koordinieren. Für dieses System jedoch wird die 18 Valenzelektronenregel nur erfüllt, wenn eines der beiden ein Vier- und das andere ein Zweielektronendonator ist. Um herauszufinden auf welches der beiden Alkine was zutrifft oder ob es sich doch formal um zwei Dreielektronendonorsysteme handelt, muss unter anderem durch Strukturdiskussion geklärt werden (**Tab. 2**).

Tab. 2: Ausgewählte Bindungslängen von **11-OTf**.

Bindung	Abstand [Å]
Re-C ₁	2.08(1)
Re-C ₂	2.05(1)
Re-C ₃	2.02(1)
Re-C ₄	1.99(1)
C ₁ -C ₂	1.26(2)
C ₃ -C ₄	1.30(2)

Die Daten deuten auf geringfügige Unterschiede in der Bindungssituation der Alkine hin. Einen ähnlichen Komplex darzustellen gelang in der Vergangenheit unter anderem Green et al. mit zwei Tolanliganden.^[78] Jedoch ist es damals nur gelungen die Verbindung NMR-spektroskopisch zu charakterisieren. Auch die bereits erwähnte Arbeit von Herrmann et al. weist für die Verbindungen dieses Typs nur NMR-Daten auf.

Neben der Kristallstruktur lässt sich **11-BF₄** über eindeutige NMR-Signale identifizieren (**Abb. 42**). Im Vergleich zu **8**, bei dem nur ein Singulettssignal auftritt, treten hier bei 4.95 ppm die Methylenprotonen der Benzylgruppen als zwei Dubletts auf. Dies ist aufgrund der chemisch äquivalenten Methylenprotonen, welche aber diastereotop sind, zu beobachten. Zu beachten ist dabei, dass die CH₂-Gruppen zwar unterschiedliche Umgebungen im Komplex haben, jedoch

durch die schnelle Rotation um die Bindungsachse äquivalent sind. Das Signal des Cyclopentadienrings erscheint bei 6.46 ppm.

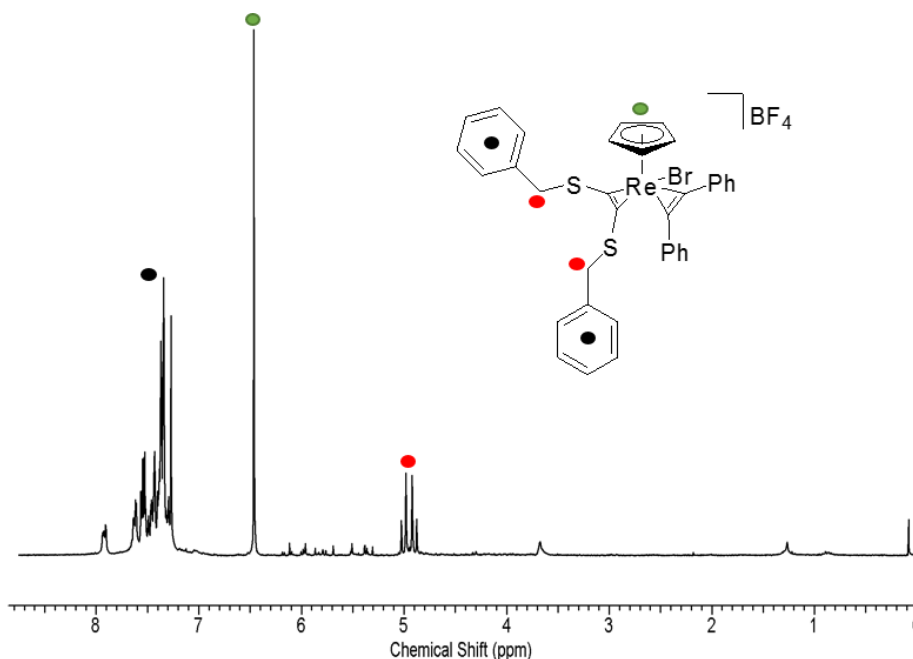


Abb. 42: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **11-BF₄**.

In **Abb. 43** sind mehrere eindeutig bestimmbare Signale zu erkennen. Bei 45.9 ppm findet sich das Signal der äquivalenten CH_2 -Gruppen der Benzylschutzgruppen. Die C-Atome des Cyclopentadienrings erscheinen als ein Signal bei 104.1 ppm. Die Zuordnung der schwach zu sehenden Signale bei 185.5 ppm und 184.3 ppm erfolgte durch Literaturvergleiche.^[58] Dabei handelt es sich um die Signale der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Resonanz des $\text{SC}\equiv\text{CS}$ und des $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$.

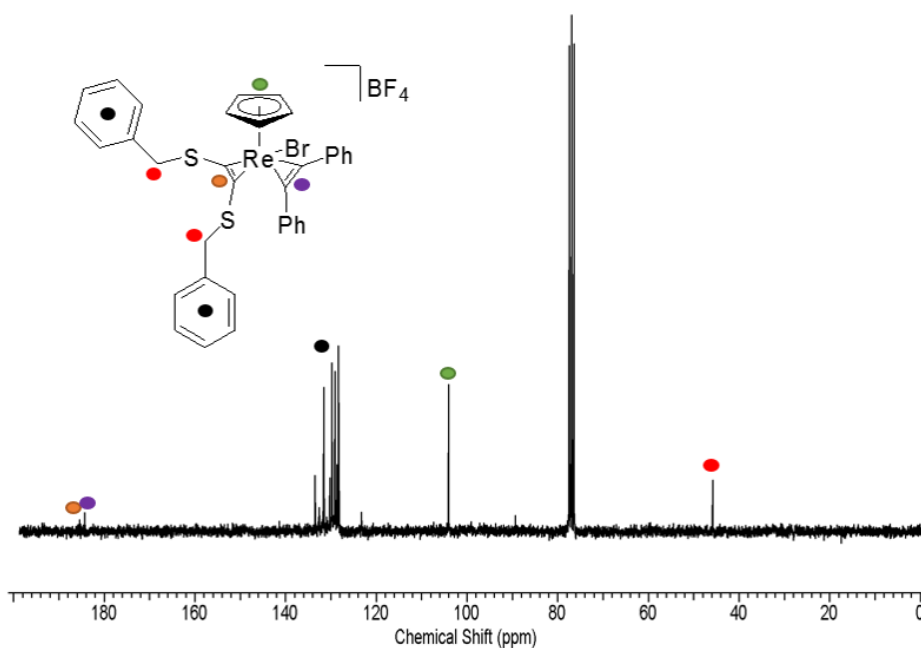


Abb. 43: ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **11-BF₄**.

Weitere wichtige spektroskopische Daten dieser Verbindung liefern die UV/vis-Spektroskopie und die IR-Spektroskopie. Im UV/vis-Spektrum befindet sich das Absorptionsmaximum der rot-violetten Verbindung bei 530 nm. Weitergehend wurden IR-Spektren aufgenommen, um weitere Erkenntnisse zu den Bindungssituationen der Alkinliganden zu erhalten. Die Banden von Interesse sind die der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Streckschwingungen. Für den BnSCCSBn -Liganden liegt diese bei 1573 cm^{-1} und für den Tolan-Liganden bei 1790 cm^{-1} . Diese analytischen Daten sind Grundlage für den nun folgenden Vergleich mit der Diiodacetylen-substituierten Verbindung und der Verbindung **10**.

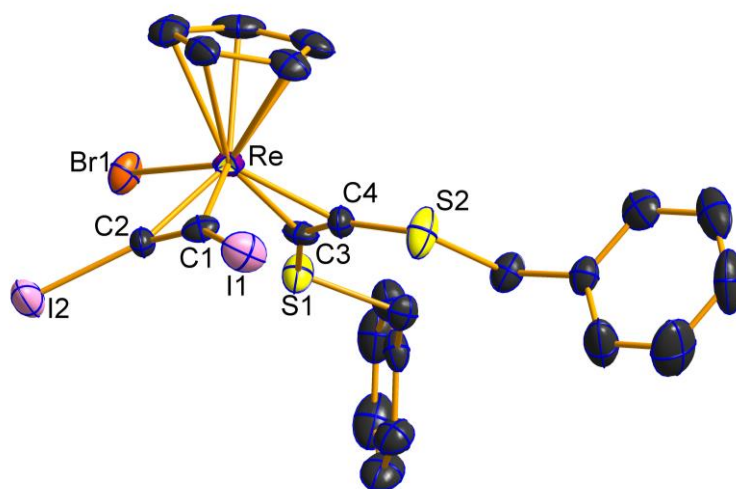


Abb. 44: Molekülstruktur von $\mathbf{12}^+$. Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, $T=173\text{ K}$).

Die Darstellung von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSC}_2\text{SBn})(\text{IC}_2\text{I})]\text{BF}_4$ (**12-BF₄**) erfolgt nahezu analog zu **11-OTf**. Lediglich AgOTf wird durch AgBF_4 ausgetauscht. Die Reaktion funktioniert zwar mit beiden Silbersalzen, jedoch kristallisiert die Verbindung besser mit BF_4^- als Gegenion. Die in **Abb. 44** gezeigte Verbindung ist das zweite bekannte Beispiel einer kristallisierten Verbindung mit einem Diiodacetylenliganden an einem Metallprecursor.^[79] Im Vergleich zum $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{I}_2)\cdot 0.5\text{ CH}_2\text{Cl}_2]$ sind die Bindungslängen von **12** ähnlich. In dieser beträgt der Wolfram-Kohlenstoff-Atomabstand $2.0(1)\text{ Å}$ und der C-C-Atomabstand $1.3(1)\text{ Å}$. In **12** betragen diese Abstände $2.058(8)\text{ Å}$ für den Metall-Kohlenstoff-Atomabstand und $1.26(1)\text{ Å}$ für den C-C-Atomabstand.

Tab. 3: Ausgewählte Bindungslängen von **12-BF₄**.

Bindung	Abstand [Å]
Re-C1	2.058(8)
Re-C2	2.060(8)
Re-C3	2.015(8)
Re-C4	2.018(8)
C1-C2	1.26(1)
C3-C4	1.33(1)

In **Tab. 3** ist deutlich ein Unterschied in den Bindungslängen der verschiedenen Alkine zu erkennen. So ist der Re-C-Abstand zum Diiodacetylenliganden länger als zum Bisbenzylacetylenliganden. Damit liegt außerdem der C=C-Abstand im Diiodacetylenliganden mit 1.26 (1) Å wesentlich dichter an dem freien Diiodacetylen (1.24 Å)^[80] als dies beim Bisbenzylsulfanylacetylen mit 1.33 Å gegenüber dem freien Acetylen mit 1.21 Å der Fall ist.^[63] Dies wäre ein Indiz für einen zwei- und einen vier-Elektronendonorliganden.

Tab. 4: Trendvergleich zwischen IR-Verschiebungen und Bindungslängen von **11-BF₄** und **12-BF₄**.

	Alkin-Ligand	IR-Verschiebung [cm ⁻¹]	Bindungslängen Rhenium-Alkin [Å]
11-BF₄	SCCS	1573	2.01(1)
	PhCCPh	1790	2.07(1)
12-BF₄	SCCS	1573	2.018(8)
	ICCI	1699	2.059(8)

Ob es sich um Dreielektronendonorliganden oder um einen zwei- und einen Vierelektronendonorliganden handelt kann am eindeutigsten durch IR-Spektroskopie und dem Vergleich der Bindungslängen zwischen Metall und Ligand aufgeklärt werden (**Tab. 4**). So wurde hier bereits gezeigt, dass bei **11-BF₄** der schwefelhaltige Ligand eine $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung bei 1573 cm⁻¹ besitzt und die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des Tolanliganden bei 1790 cm⁻¹ liegt. In **12-BF₄** befindet sich die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des schwefelhaltigen Liganden ebenfalls bei 1573 cm⁻¹. Die $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Schwingung des C₂I₂ liegt bei 1699 cm⁻¹. Aus dem Vergleich mit den freien Alkinen (BnSCCSBn: 2058 cm⁻¹; Tolan: 2220 cm⁻¹; ICCI: 2096 cm⁻¹) ergeben sich vergleichbare Koordinationsverschiebungen der einzeln gebundenen Liganden (BnSCCSBn: 485 cm⁻¹; Tolan: 430 cm⁻¹; ICCI: 397 cm⁻¹). Bei einem Zwei- und einem Vierelektronendonor sollten diese Unterschiede aber deutlicher zueinander sein. Auch der Trend aus **Tab. 4** zeigt, dass es sich bei den Abweichungen in den Bindungslängen um die Bestätigung der IR-Verschiebungen handelt. Es geht daraus hervor, dass der Bis(benzylsulfany)acetylen-Ligand am festesten gebunden ist und der Tolan-Ligand am schwächsten. Außerdem zeigt ein Vergleich, zu dem Vierelektronendonoralkin im Komplex von Dehnicke und Mitarbeitern mit einer Verschiebung bei 1600 cm⁻¹, keine Tendenz dafür, dass es sich bei Verbindung **12-BF₄** um ein 2e/4e-System handelt.

Weiterführend kann die Verbindung durch NMR-Spektroskopie analysiert werden (**Abb. 45**). Die H-Atome des Cp-Rings zeigen im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei 6.36 ppm. Die CH₂-

Gruppen sind hier ebenfalls, wie bei **11-BF₄**, zu zwei Dubletts aufgespalten, welche bei 4.80 ppm zu sehen sind.

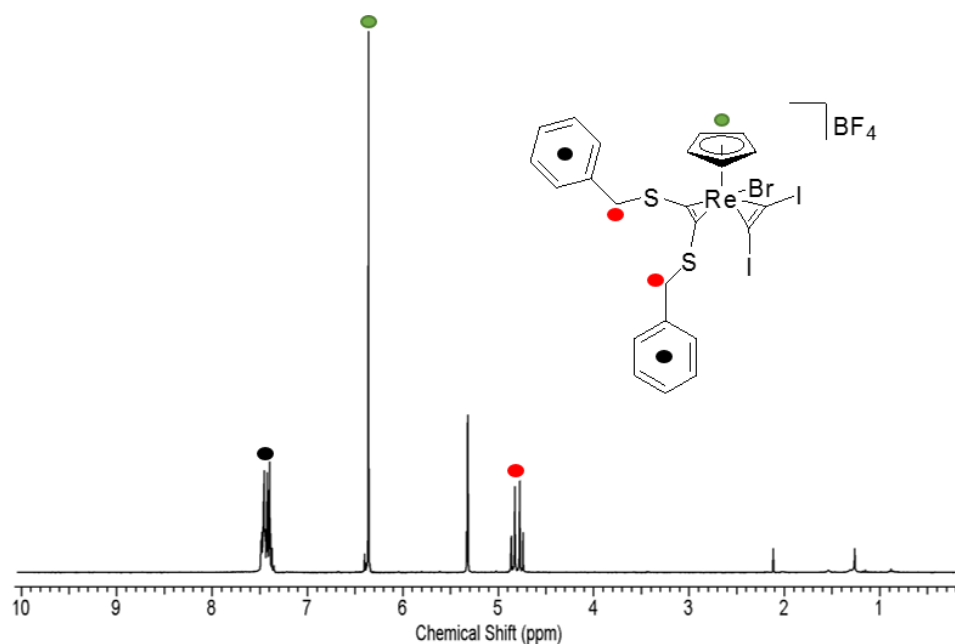


Abb. 45: ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von **12-BF₄** (5.3 ppm DCM).

Das ¹³C-NMR-Spektrum (**Abb. 46**) charakterisiert die Verbindung eindeutig. Es ist auch hier nur ein Signal für die CH₂-Gruppen der Benzylschutzgruppen, bei 47.0 ppm, zu sehen. Die C-Atome des Cp-Rings spiegeln sich in dem Peak bei 107.9 ppm wider.

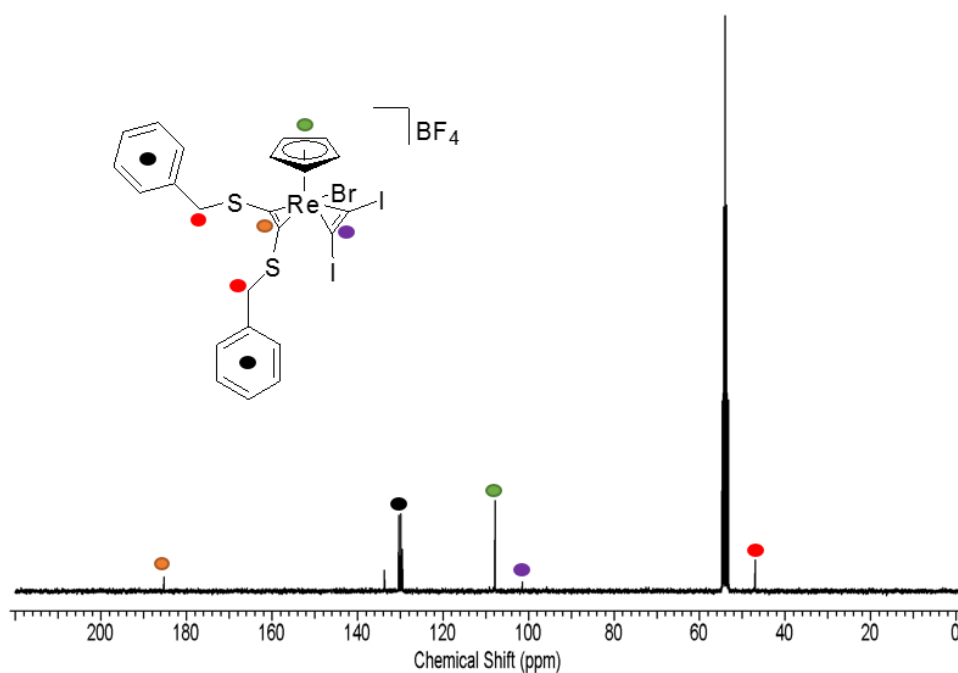


Abb. 46: ¹³C-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂) von **12-BF₄**.

Die Resonanzen zwischen 133.7 - 129.5 ppm gehören zu den C-Atomen der Phenylgruppen. Das Signal bei 133.7 ppm gehört dabei dem *ipso*-Kohlenstoffatom der Phenylringe. Die C≡C-Signale beider Alkine lassen sich in dem Spektrum identifizieren. Dabei liegt der schwefelhaltige Ligand bei 185.3 ppm und der iodhaltige bei 101.3 ppm. Der große Unterschied in der Verschiebung der beiden 3e⁻-Donor-Alkin-Liganden scheint widersprüchlich. Betrachtet man jedoch die freien Alkine BnSCCSBn (87.9 ppm) und ICCI (0.76 ppm) erscheint die Verschiebung als schlüssig.^[63,81] Der Komplex **12-BF₄** zeigt eine charakteristisch rot-violette Farbe und UV/vis-spektroskopische Untersuchungen zeigen eine Bande mit einem Maximum bei 523 nm.

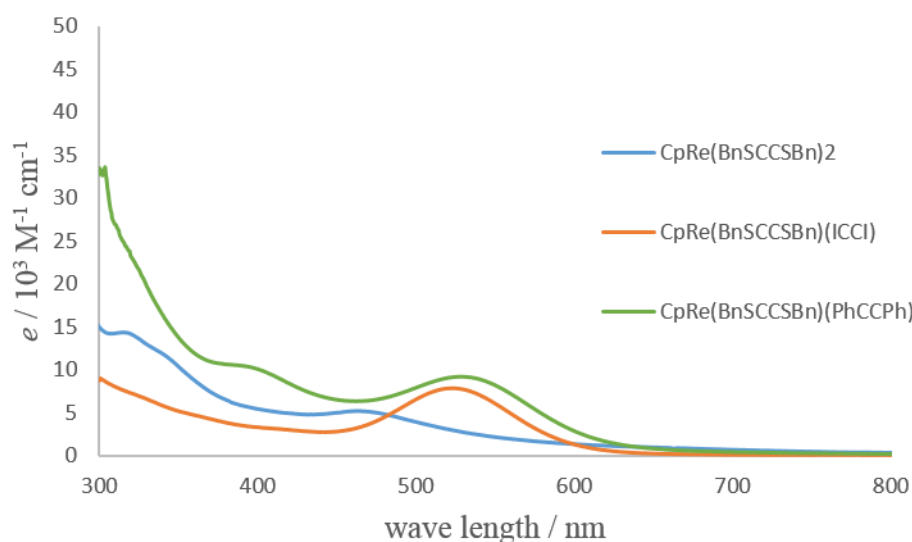


Abb. 47: UV/vis-Spektren der Rheniumverbindungen **10⁺**, **11⁺** und **12⁺** im Vergleich.

Diese Untersuchungen machen deutlich, dass anhand der Färbung des Komplexes abzulesen ist, ob die Alkine ein Metallacyclopentatrien, wie in **10**, bilden oder wie in **11** und **12** einzeln gebunden werden. **Abb. 47** zeigt die drei Verbindungen im Vergleich und es ist klar zu erkennen, dass die Verbindung **10** als ein Metallacyclopentatrien ein Absorptionsmaximum bei 464 nm aufweist. Aus dem Vergleich der UV/vis-Spektren ergibt sich, dass es sich bei diesen Übergängen um HOMO-LUMO-Übergänge zwischen dem HOMO am Metall und dem LUMO am Ligand handelt.

Die Frage die sich an dieser Stelle aufdrängt ist, warum sich im Falle von **10** ein Metallacyclopentatrienkomplex bildet und mit anderen Alkinliganden nicht. Zur Überprüfung dieser Problematik wurden DFT-Rechnungen über die energetischen Zustände der unterschiedlichen Verbindungen und der dazugehörigen Übergangszustände gemacht (**Abb. 48**). Wie zu sehen, sind die Cyclopentatrienstrukturen bei allen Ligandentypen energetisch bevorzugt. Allerdings gibt es deutliche Unterschiede in den Energiebarrieren der Übergangszustände. Im Falle von **10** ist

diese ausreichend niedrig, um bei einer Reaktion bei Raumtemperatur überwunden zu werden. Für die anderen Verbindungen ist dies nicht mehr der Fall und auch ein Versuch die Barriere durch Wärmezufuhr zu überwinden erwies sich als nicht erfolgreich.

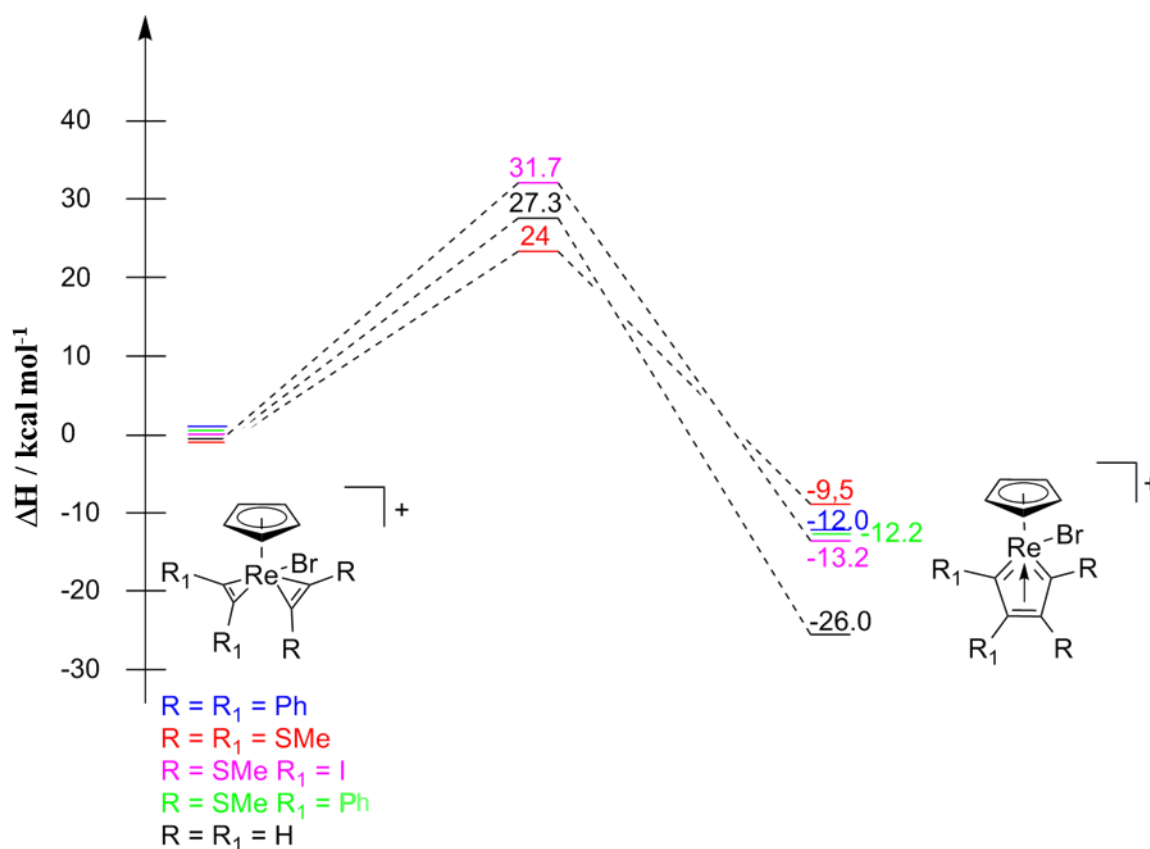


Abb. 48: DFT-Rechnungen zur Stabilität der einzelnen Rheniumverbindungen und deren Übergangszuständen.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass es gelungen ist neuartige gemischte Alkinkomplexe am Rhenium zu synthetisieren und zu charakterisieren. Im Vordergrund steht dabei der Unterschied zwischen den separat gebundenen Alkinen zu dem Metallacyclopentatrien. Dabei gibt es einen direkten Zusammenhang zu den Energieschwellen der Übergangszustände. Diese Schwelle kann nur im Fall von **10** überwunden werden. Alle anderen Reaktionen bilden die mit zwei einzeln gebundenen Alkinen substituierte Verbindung. Es handelt sich bei diesen Liganden um $3e^-$ -Donoren. Ein Versuch der Umwandlung in einen Rhenacyclopentatrienkomplex durch Zufuhr von Energie, in Form von Wärme, zeigte, dass die Aktivierungsbarriere auf diese Weise nicht überwunden werden kann. Zur Überprüfung einer möglichen Umwandlung wurde die Reaktion mit UV/vis-Spektroskopie verfolgt.

2.2.3 Nebenreaktionen und deren Produkte

Aufgrund der ausgeprägten Tendenz zur Zyklisierung und Isomerisierung der Rheniumverbindungen kommt es zur vereinzelten Bildung von Nebenprodukten (**Abb. 49**).

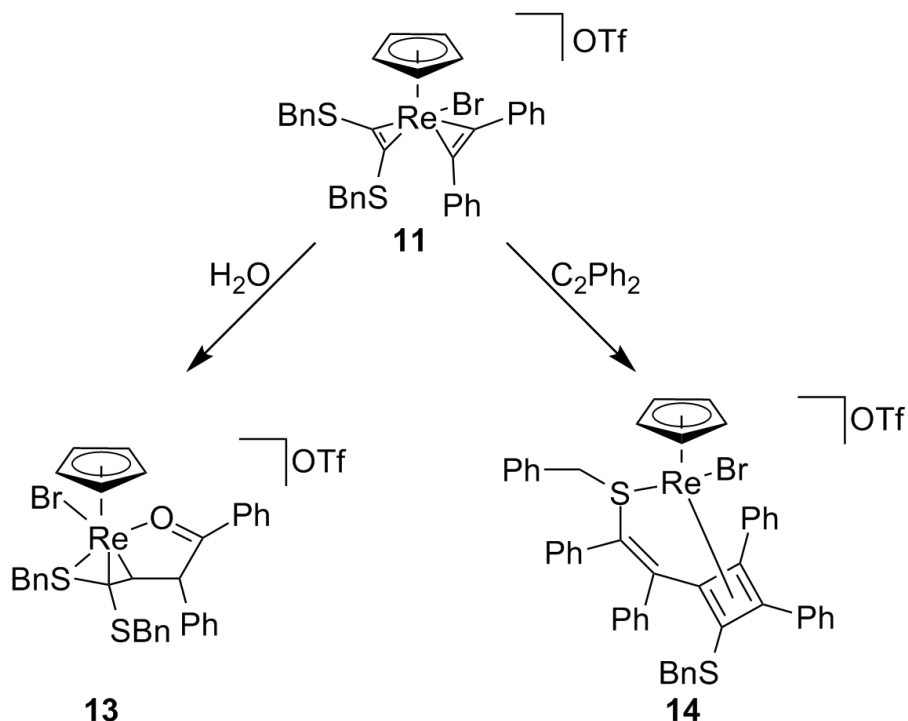


Abb. 49: Syntheserouten zu den Nebenprodukten.

Eines dieser Nebenprodukte ist Verbindung **13-OTf** (**Abb. 50**). Die Verbindung entsteht in geringem Anteil bei der Kristallisation von **11** an Luft. Ein entsprechender Kristall konnte röntgenkristallographisch vermessen werden.

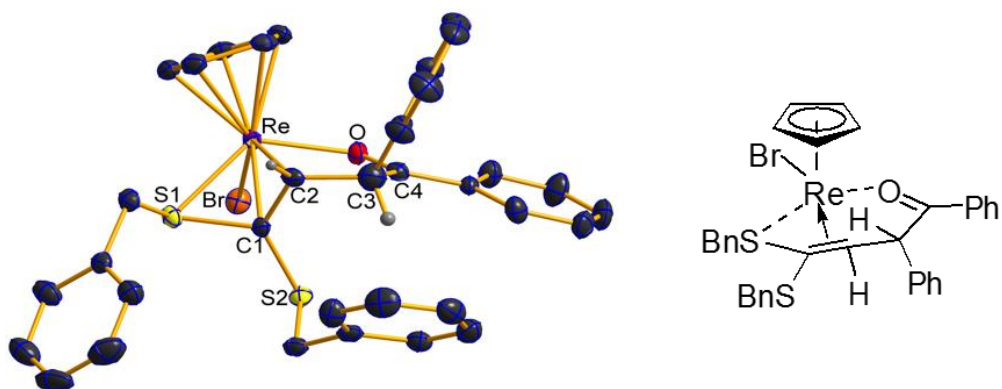


Abb. 50: Molekül- und Lewisstruktur von **13**⁺. Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, T=173 K).

Die Struktur von **13**⁺ ist sehr interessant. Hier kommt es formal zur Addition von H_2O . Dieses ist allerdings als zwei einzelne H-Atome und ein O-Atom gebunden. Unter Ausbildung eines

Ketons wird der Sauerstoff gebunden. Die H-Atome protonieren zum einen das Tolan am C3 und zum anderen das C2, welches durch die Wanderung einer SBn-Gruppe zum C1 eine freie Koordinationsstelle besitzt.

Tab. 5: Ausgewählte Bindungslängen von **13⁺**.

Bindung	Abstand [Å]
Re-S1	2.3675(9)
Re-C1	2.1202(40)
Re-C2	2.1439(31)
Re-O	2.1189(19)
C1-C2	1.4604(53)
C1-S1	1.7741(40)
C1-S2	1.7654(38)
C2-C3	1.5397(43)
C3-C4	1.4958(46)
C4-O	1.2607(34)

Von Interesse sind hier einige Bindungslängen (**Tab. 5**). Es ist zu erwarten, dass durch die Umlagerung der SBn-Gruppe auch die Längen innerhalb der Verbindung anders sind als im Vergleich zum $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSCCSBn})(\text{ICCI})]\text{BF}_4$ (**12-BF₄**). In der Tat sind die Bindungen C1-C2 und C3-C4 der ursprünglichen Acetylenliganden mit 1.460(5) Å und 1.496(5) Å um 0.1 Å länger als in **12-BF₄**. Interessant ist außerdem, dass die Bindung C2-C3 zwischen den Acetylenliganden mit 1.540(4) Å in einem sehr ähnlichen Bereich liegt. Der Rhenium-Sauerstoff-Abstand liegt im Bereich einer Einfachbindung. Die Bindung C4-O hingegen liegt eher im Bereich einer Doppelbindung. Auch Re-S1 ist im Bereich einer Einfachbindung. Damit ist offensichtlich, dass sich hier eine Verbindung gebildet hat, in der zwei Acetylenliganden miteinander verknüpft sind und gleichzeitig sich zwei Ringsysteme um das Rheniumzentrum ausbilden. Neben der Röntgenkristallstrukturanalyse konnte **13⁺** durch NMR-Spektroskopie charakterisiert werden. In **Abb. 51** wird das NMR-Spektrum von **13⁺** gezeigt. Neben den Signalen von **11⁺** bei 6.46 ppm und 4.95 ppm sind auch die Signale von **13⁺** deutlich zu erkennen. Die Phenylgruppen der Verbindung sind zwischen 7.75 - 6.70 ppm zu finden. Das Cyclopentadien zeigt auch in dieser Verbindung äquivalente H-Atome mit einem Singulett als Signal bei 5.80 ppm. Die Resonanzen der CH₂-Gruppen befinden sich bei 4.02, 3.73 und 3.48 ppm im Verhältnis 1:1:2. Die Signale der einzelnen H-Atome befinden sich für das am C2 lokalisierte bei 4.55 ppm und das am C3 lokalisierte bei 5.07 ppm. Es fällt auf, dass die zu erwartende Kopplung der beiden H-Atome fehlt. Die Ursache hierfür zeigt sich im Torsionswinkel von 84.3(7)°. Bei einem Torsionswinkel von 90° gibt es keine Kopplung, was in diesem Fall bedeutet, dass nur eine sehr kleine hier nicht sichtbare Kopplung vorliegt. Eine erwartete Kopplung beider H-Atome ist nicht zu beobachten.

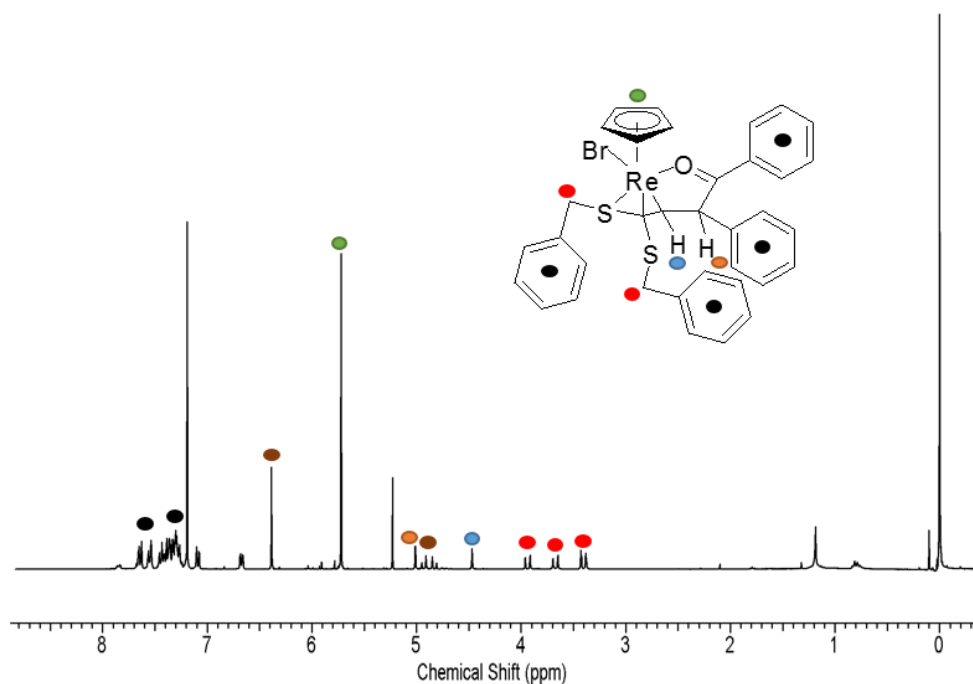


Abb. 51: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $\mathbf{13}^+$ (braun markiert: Edukt).

Neben den gezeigten Analysen wird die Verbindung in der Massenspektrometrie mit $m/z = 797.055 [\text{M}^+]$ bestätigt und auch ein UV/vis-Spektrum (**Abb. 52**) zeigt ein völlig anderes Verhalten als die bisherigen Produkte, denn Banden nach 400 nm fehlen.

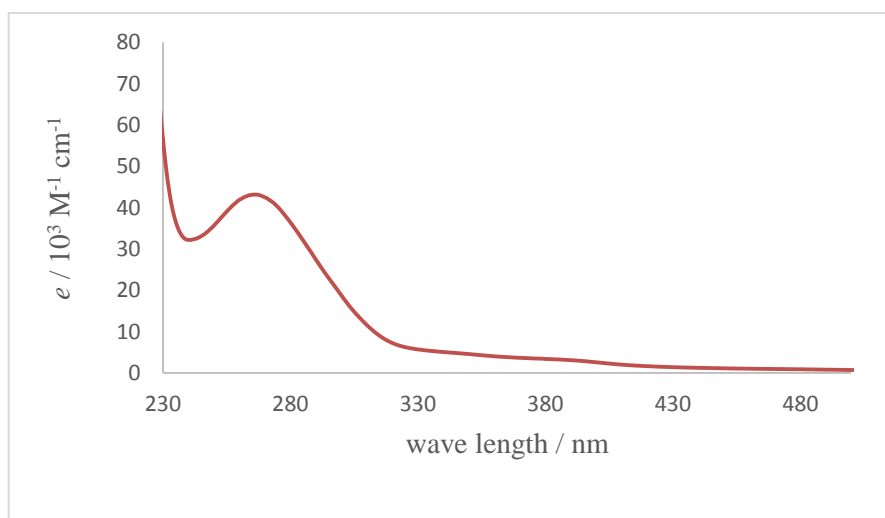


Abb. 52: UV/vis-Spektrum (CDCl_3) von $\mathbf{13}$.

Damit ist die erste Nebenverbindung vollständig beschrieben und im Folgenden geht es um ein weiteres unerwartetes Nebenprodukt (**14**), welches kristallin isoliert werden konnte. Dabei handelt es sich um ein Rheniumzentrum mit drei verknüpften Alkinen.

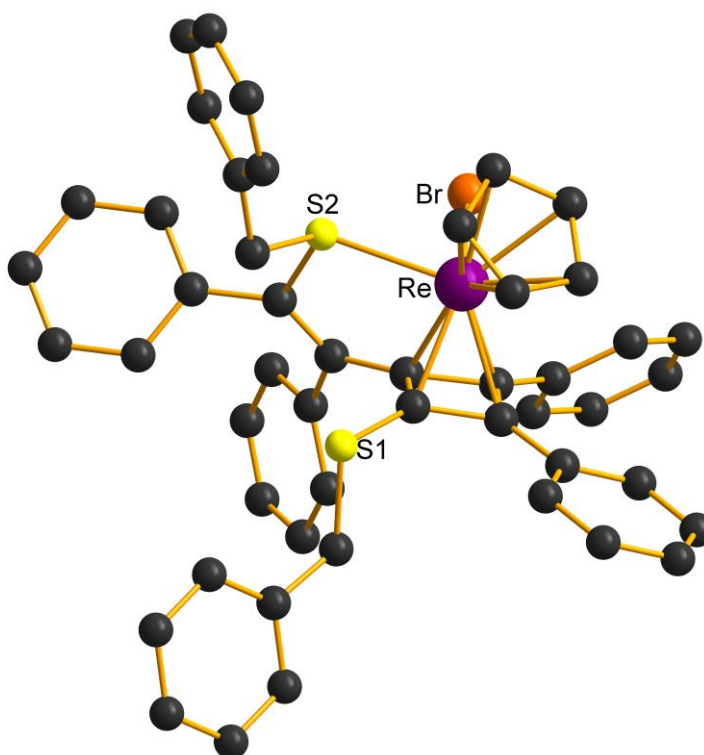


Abb. 53: Molekülstruktur von 14^+ .

In **Abb. 53** ist dieses Nebenprodukt aus der Darstellung von **11-OTf** abgebildet. Dabei wird ein Überschuss an Tolan eingesetzt und ein geringer Teil bildet im Verlauf der Reaktion die Verbindung 14^+ . Die gewonnene Struktur ist qualitativ nicht ausreichend um Bindungslängen oder -winkel zu diskutieren. Auch die NMR-Spektroskopie der einzelnen Kristalle ergab nur ein sehr komplexes Bild. Eine nähere Betrachtung der Bildung dieses Nebenproduktes wird durch einen Langzeit-NMR-Versuch in Angriff genommen. Dabei wird eine Probe von 11^+ in Gegenwart von Tolan in einem NMR-Rohr unter Vakuum versiegelt und an Licht stehen gelassen (**Abb. 54**). Dabei zeigt sich schon nach der ersten Woche die Instabilität von Verbindung 11^+ . Die Signale der CH_2 -Gruppen nehmen stark ab und die Intensität der Wasserstoffatome des Cp-Ringes nimmt ebenfalls um 50 % ab. In den nächsten Wochen ist zu beobachten, dass die Konzentration von 11^+ nahezu konstant bleibt. Mehrere vermutliche Cp-Signale bilden sich bei 5.81, 5.75 und 5.68 ppm aus. Keines dieser Signale passt mit den vermessenen Kristallen von 14^+ zusammen und damit stellen sie weitere Zerfallsprodukte dar. Zum Ende des Verfolgungsexperimentes sind nur noch die Signale bei 5.81 und 5.68 ppm präsent. Im Vergleich zum Edukt haben sie ein Verhältnis von 2:1:2. Desweiteren prägen sich weitere deutliche Signale bei 4.78 und 4.51 ppm aus. Auffällig ist an dieser Stelle, dass die Struktur von 14^+ eine Art Mischung darstellt, zum einen aus dem im nächsten Kapitel besprochenen Komplex **15**, aufgrund des

Cyclobutadienrings aus vier Kohlenstoffatomen, was für das nächste Kapitel eines der zentralen Motive ist. Zum anderen die Reaktivität der Alkine am Rhenium. So ist hier eine Wanderung der SBN-Gruppe bzw. eine Insertion eines Tolan zu erkennen. Dies sind Parallelen zur sauerstoffhaltigen Verbindung **13** und zu der später besprochenen Verbindung **21**.

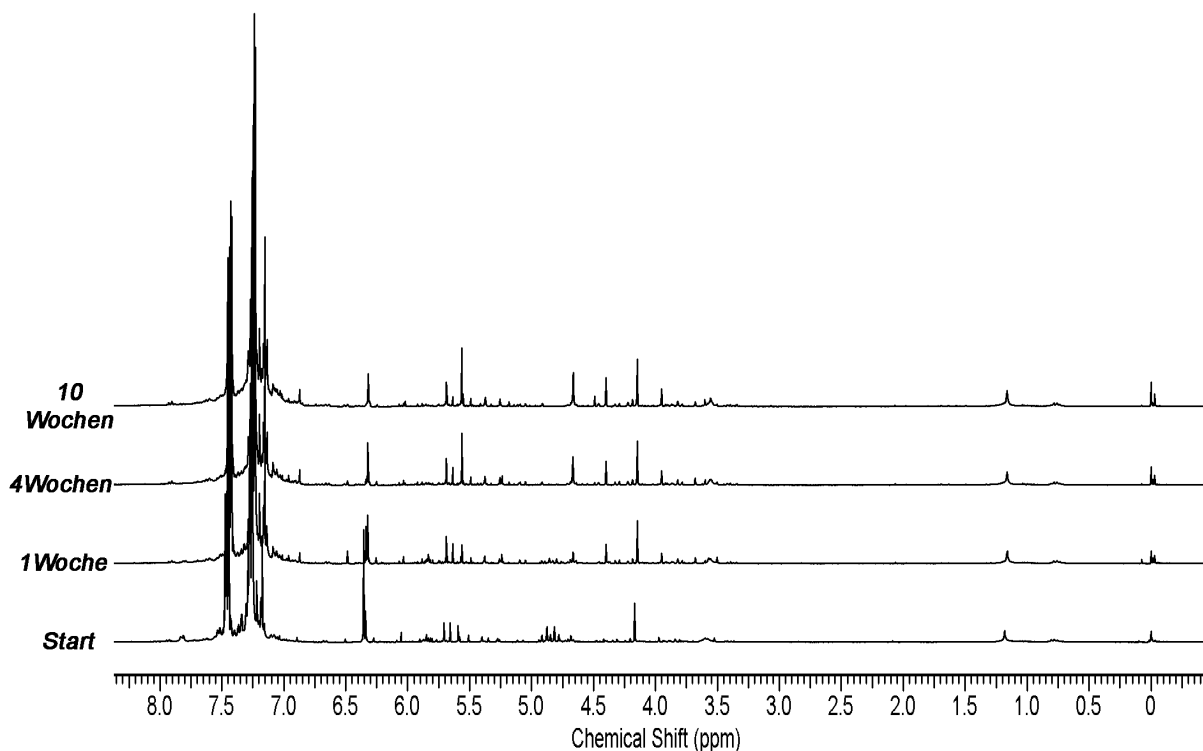


Abb. 54: Reaktionsverfolgung von **11**⁺ in Gegenwart von Tolan.

Dies macht vor allem zwei Dinge sehr deutlich. Zum einen handelt es sich bei den Rheniumverbindungen generell um Systeme mit vielfältiger Reaktivität, die aufgrund dessen oft Nebenreaktionen eingehen. Zum anderen sind nicht alle Verbindungen stabil. Sowohl gegen Luft, Wasser und Licht kann Reaktivität bzw. Zerfall festgestellt werden, was die vorgestellten Verbindungen **13** und **14** zeigen. In einem späteren Kapitel (2.2.4) werden weitere Reaktionen zum Thema Umlagerung und Bindungsknüpfung von Alkinen am Rheniumzentrum besprochen.

2.2.4 Chemische Schaltsysteme am Rhenium

Betrachtet man die bekannten Systeme von Green und Mitarbeitern, sowie den von Schallenberg entwickelte Rhenacyclopentatrienkomplex (**10**⁺) fällt sofort auf, dass dort ein Zusammenhang besteht. So kann möglicherweise der η^4 -Cyclobutadienkomplex (**15**) durch Abstrahieren eines Bromides in einen Metallacyclopentatrienring umgewandelt werden. Umgekehrt sollte sich das System **10** durch Addition eines Bromides in einen 1,2,3,4-Tetrakis(benzylsulfanyl)-cyclobutadienylring überführen lassen (**Abb. 55**).

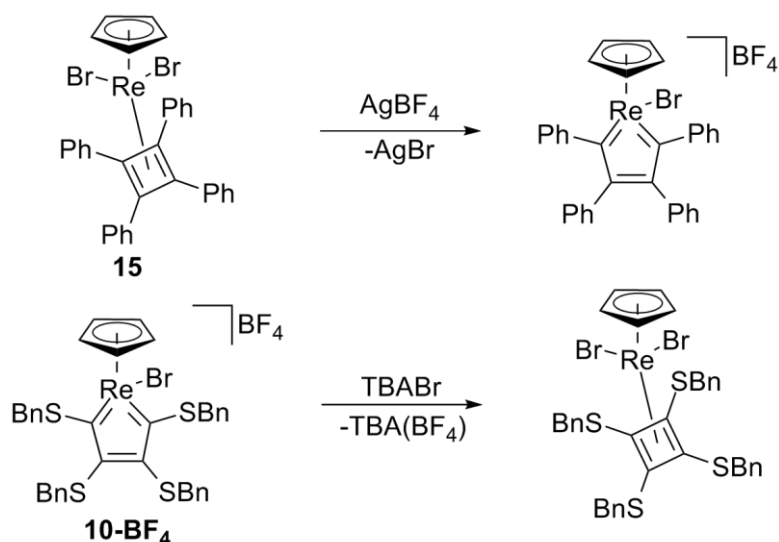


Abb. 55: Schema der Schaltersysteme und deren geplante Reaktionen.

Zunächst zu den Betrachtungen der Versuche für die Verbindung **15**. Dabei wird **15** in Dichlormethan aufgenommen und in Gegenwart von AgBF_4 gerührt. Hierbei wird in reproduzierbarer Weise ein überraschendes Ergebnis erzielt. Anstatt ein Bromid unter Eliminierung aus dem Komplex von AgBr zu entfernen, werden hier Eduktmoleküle über ein Silber(I)-Ion verknüpft (**Abb. 56**).

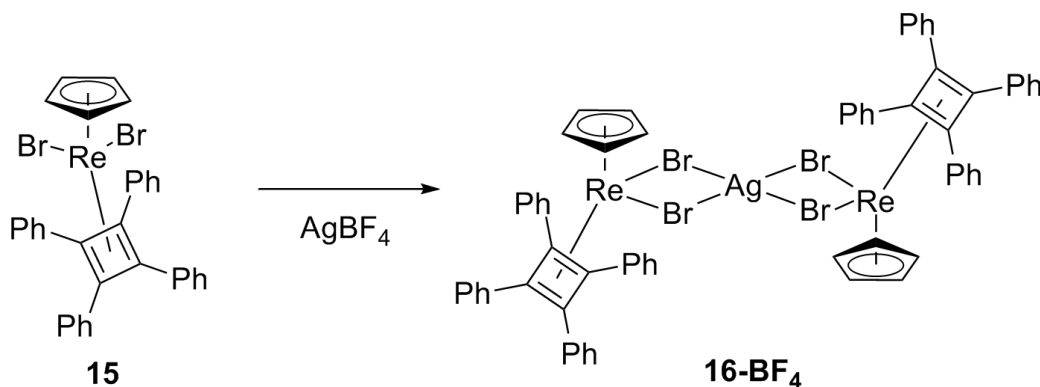


Abb. 56: Reaktion von **15** zur silberverbrückten Spezies (**16-BF₄**).

Durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in eine Lösung von $\mathbf{16}^+$ in *n*-Hexan konnten Einkristalle erhalten werden, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Das Ergebnis ist in **Abb. 57** zu sehen. Die Molekülstruktur weist mehrere Besonderheiten auf. So handelt es sich um ein quadratisch planar koordiniertes Silber(I). In der Literatur gibt es lediglich eine einzige kristallisierte Beispielerbindung des Typs $[\text{AgX}_4]$ mit $\text{X} = \text{Halogen}$. Dabei handelt es sich um die Verbindung $[\{(\text{HBpz}_3)\text{Rh}(\text{PPh}_3)(\mu\text{-Cl})_2\}_2\text{Ag}]\text{BF}_4$ (**17-BF₄**),^[46] welche ein quadratisch planar koordiniertes AgCl_4 -Zentrum besitzt.

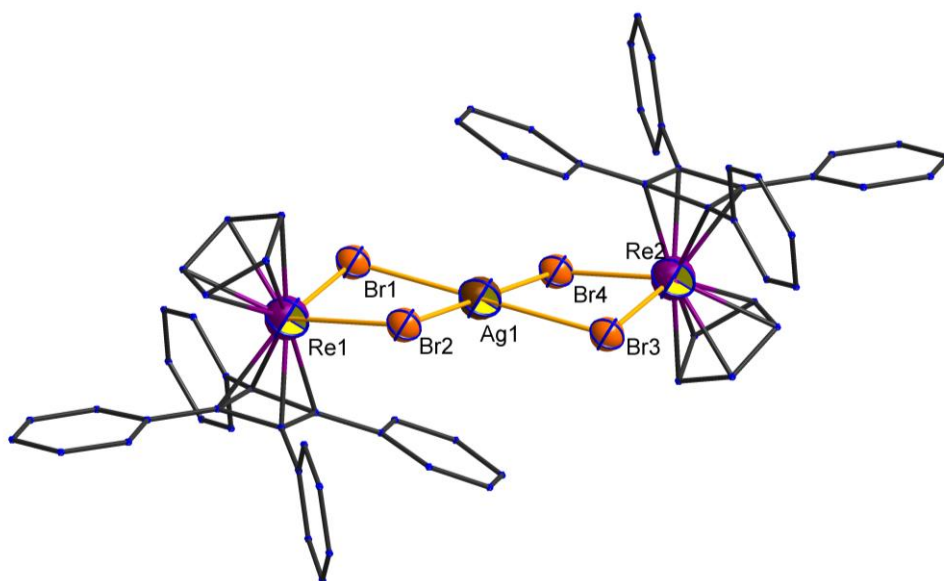


Abb. 57: Molekülstruktur von **16⁺**. Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, T=173 K).

Beide Strukturen ähneln sich in ihren Bindungslängen und -winkeln, mit Ausnahme des M-X-Abstandes (**Tab. 6**). Dieser ist bei dem bromverbrückten Komplex aufgrund der Größe des Bromids um 8 % verlängert. Eine weitere deutliche Abweichung gibt es bei der Bindung Ag-X₂. In **17⁺** ist diese Bindung im Vergleich zu Ag-X₁ um 0.04 Å verlängert. Im Rheniumkomplex hingegen ist diese Bindung um 0.18 Å gegenüber Ag-X₁ verlängert. Ein Grund für das planar koordinierte Silber in beiden Komplexen könnte eine sogenannte Menshutkinwechselwirkung sein.^[82] Dabei handelt es sich um ein allgemeines Konzept von Menshutkin über die Wechselwirkung von einem Aromaten zu einem Metallatom.

Tab. 6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von **16** und **17** im Vergleich.

Abstände/Winkel	17-BF₄	16-BF₄
M-X1	2.354(2) Å	2.5565(5) Å
M-X2	2.344(2) Å	2.5603(7) Å
X1-Ag	2.619(2) Å	2.6814(5) Å
X2-Ag	2.659(2) Å	2.8610(6) Å
M-Ag	3.645(7) Å	4.0708(4) Å
M-X1-Ag	94.10(7)°	101.98(2)°
M-X2-Ag	93.32(6)°	97.18(2)°
X1-Ag-X2'	103.32(6)°	105.43(2)°
X1-Ag-X2	76.68(6)°	74.58(2)°

Bei jeder Reaktionsdurchführung sind im NMR-Spektrum (**Abb. 58**) zwei Cp-Signale zu finden. Eines der Signale befindet sich bei 5.65 ppm und liegt damit sehr nahe am Signal des Eduktes mit 5.69 ppm. Ein zweites Signal, was eher in der Nähe der mit Tolan monosubstituierten Verbindung liegt, befindet sich bei 5.97 ppm. Im verwendeten Edukt für die Reaktion war nur das Signal der disubstituierten Alkinverbindung vorhanden. Also gibt es entweder Umlagerungs- oder Zerfallsprozesse während der Reaktion. Dies könnten die Öffnung des Butadienringes oder eine Wanderung der Phenylgruppen sein.

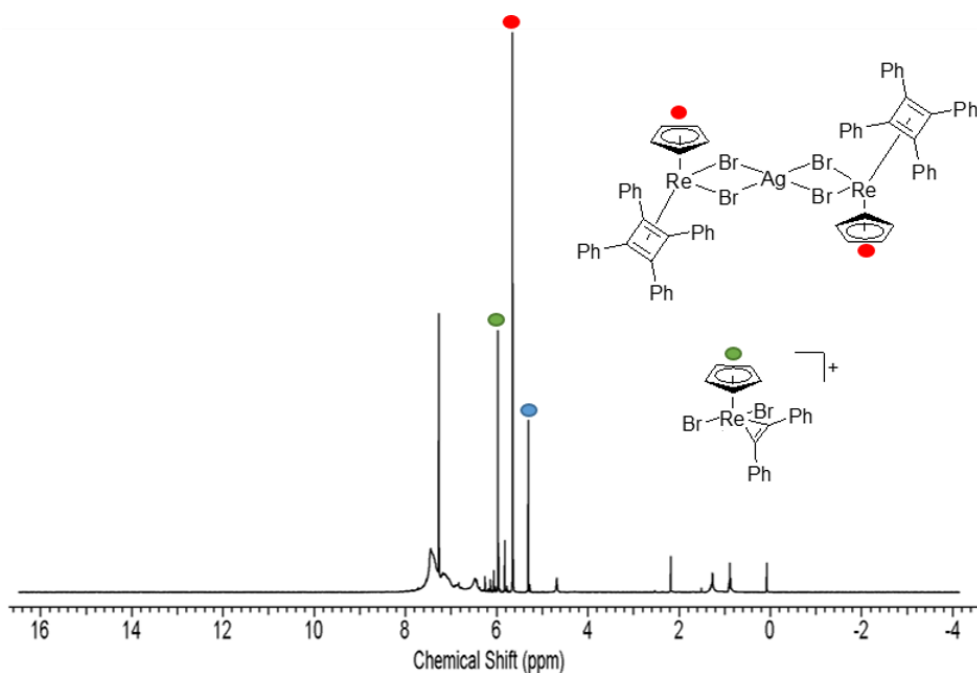


Abb. 58: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von $\mathbf{16}^+$ (blau: DCM).

Auf diesem Weg kann also die Zielverbindung, ein Cyclophenapentatrien, nicht erhalten werden. Darum wird in einem weiteren Versuch die Reaktion, unter ansonsten gleichen Bedingungen, erhitzt. Im thermodynamischen Gleichgewicht sollte sich das Silberbromid aus dem Komplex fällen lassen und sich ein Rhenacyclopentatrienkomplex bilden. Die Reaktionsverfolgung durch NMR-Spektroskopie und anschließende Kristallisation der Verbindungen zeigt jedoch vorwiegend nicht reagiertes Edukt. Es kann kein gewünschtes Produkt identifiziert werden, aber eine Komplexverbindung $\mathbf{18}^+$, bei der ein Bromid durch Silber abstrahiert wurde. Bei dem Komplex $\mathbf{18}^+$ handelt es sich um eine zweikernige einfach bromverbrückte Spezies (**Abb. 59**). Die monomere Grundstruktur bleibt in Komplex $\mathbf{18}^+$ erhalten. Vor allem der Butadienring als interessantes Element ist in beiden Monomereinheiten intakt. Einer der Bromidliganden wurde aus dem Komplex entfernt, so dass jede Monomereinheit ein terminales Bromid besitzt. Das verbleibende Bromid übernimmt eine verbrückende Funktion.

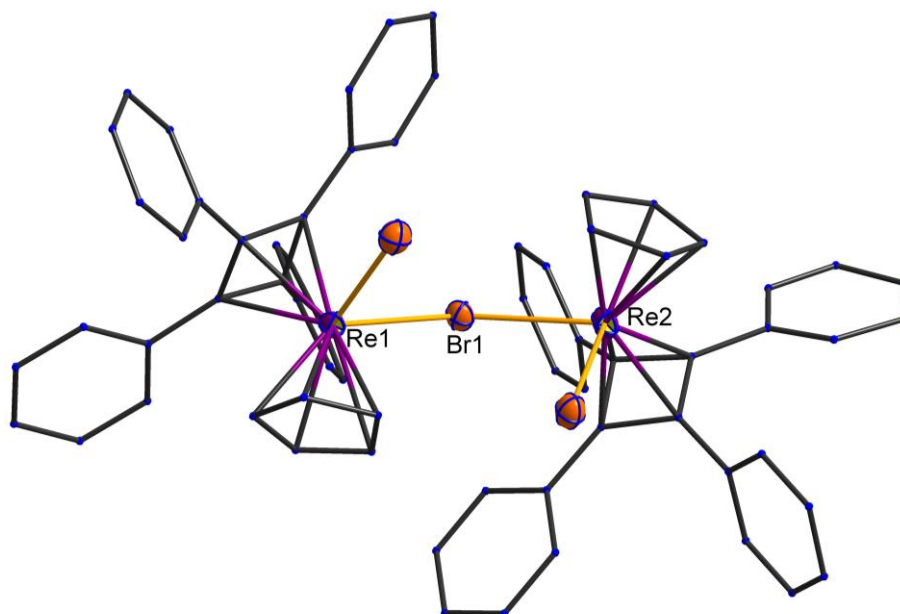


Abb. 59: Molekülstruktur von **18⁺**. Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Diese Struktur ist unerwartet und bemerkenswert, da in der Reaktionsmischung ein Äquivalent Silbertetrafluoridoborat auf ein Äquivalent von **15** kommt. Außerdem gibt es nach der Reaktion noch immer Edukt, weshalb in einem Dimer aufgrund des Silberüberschusses nur zwei Brom vorhanden sein sollten. In dieser Verbindung jedoch ist dies nicht der Fall, sondern es verbleibt je ein Bromoligand im Komplex und einer verbrückend. Andere Nebenprodukte konnten nicht identifiziert werden, weshalb der Verbleib des überschüssigen halben Äquivalent Silbertetrafluoroborat nicht aufgeklärt werden kann. Die Bindungslängen Re1-Br1-Re2 variieren nur schwach. So beträgt der Abstand Re1-Br1 2.6301(7) Å und der Abstand Re2-Br1 2.6274(8) Å. Der Winkel Re1-Br1-Re2 beträgt 134.59(3)°. Die Bindungslängen zum C₄-Ring bleiben ähnlich den Werten in **15**. Der Abstand der Rheniumatome beträgt 4.8501(4) Å und ist damit natürlich deutlich kleiner als in **16⁺** mit 8.1415(7) Å.

Außer den gewonnenen Kristallen des Produktes sind auch Eduktkristalle bestimmbar. Dadurch wird deutlich, dass die Reaktion nur zu einem geringen Teil abläuft und vermutlich dann noch zu verschiedenen Produkten. Deshalb sind im NMR-Spektrum neben dem Produkt auch Edukt und vermutlich zwei weitere Nebenprodukte zu erkennen (**Abb. 60**). Diese sind anhand der Cp-Signale erkennbar und befinden sich bei 6.27 ppm und 5.96 ppm. Das Cp-Signal des Produktes befindet sich bei 5.63 ppm.

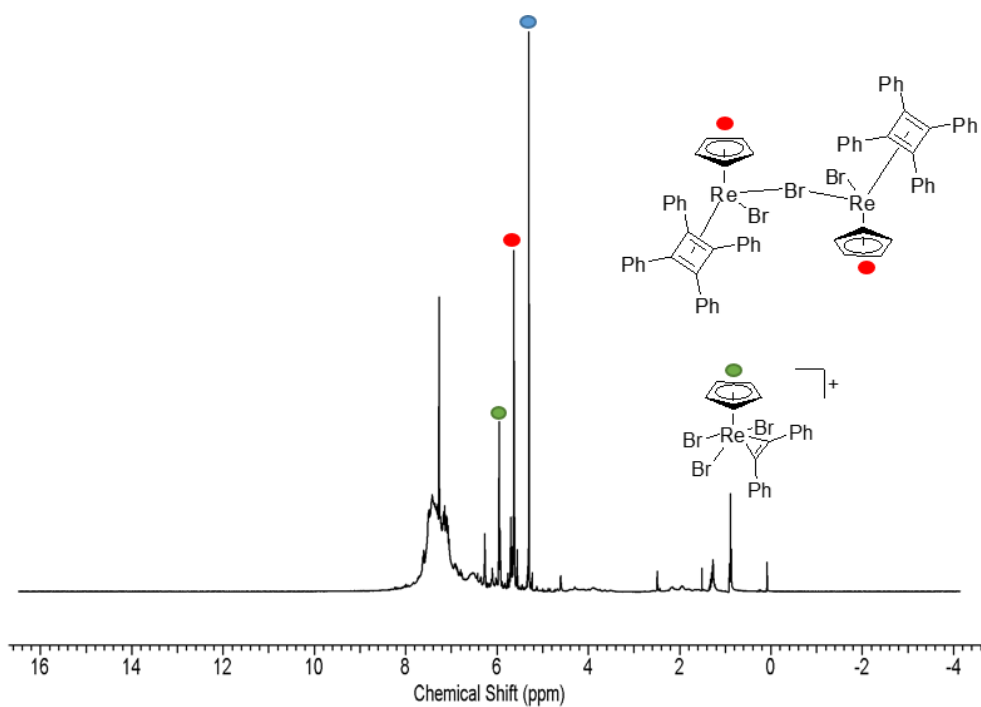


Abb. 60: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **18**⁺ (blau: DCM).

Im Folgenden werden die Untersuchungen des zweiten Reaktionsweges aus **Abb. 55** diskutiert. Dazu wird **10** mit TBABr umgesetzt. So soll eine Koordinationsstelle durch Brom besetzt werden und die Alkinliganden, unter Bildung einer neuen C-C-Bindung, sich zu einem C_4 -Ring umlagern und η^4 -koordinieren. Die Reaktion wird mit NMR-Spektroskopie überprüft und zeigt einen klaren Verlauf (**Abb. 61**).

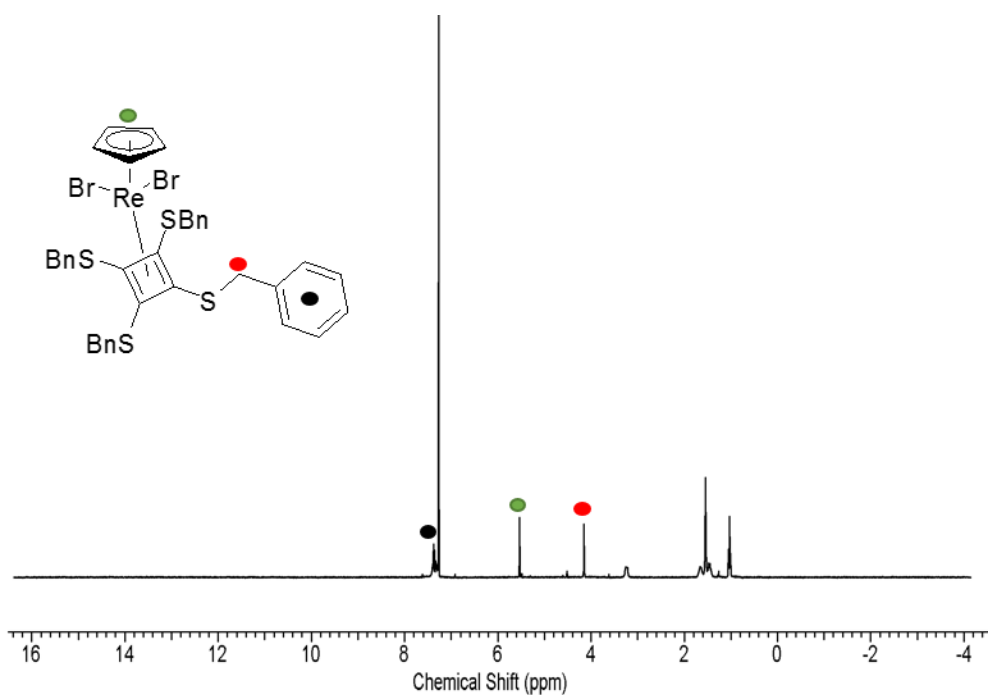


Abb. 61: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **19**.

Die Signale der CH₂-Gruppen sind vollständig verschwunden und stattdessen tritt ein Signal bei 4.15 ppm auf. Dieses entspricht genau acht Protonen und bildet die im Vierring äquivalenten Protonen der CH₂-Gruppen ab. Die Protonen des Cp-Liganden befinden sich bei 5.53 ppm. Das ¹³C-NMR-Spektrum zeigt eindeutig nur ein Produkt (**Abb. 62**). Die Signale bei 13.55, 19.60, 23.83 und 58.60 ppm sind dem TBABF₄ zugehörig. Die Phenylgruppen liegen im Bereich um 128 ppm und bei 136.40 ppm findet sich das Signal der *ipso*-C-Atome. Das Signal bei 97.82 ppm gehört zu den C-Atomen des Cp-Ringes. Die CH₂-Gruppen sind equivalent und liegen bei 39.25 ppm. Außerdem ist der C₄-Ring zu erkennen bei 86.23 ppm. Desweiteren wurde die Bildung des Produkts **19** durch die massenspektrometrische Betrachtung als Ion mit einem Peak bei 974.926 m/z zusätzlich eindeutig bestätigt.

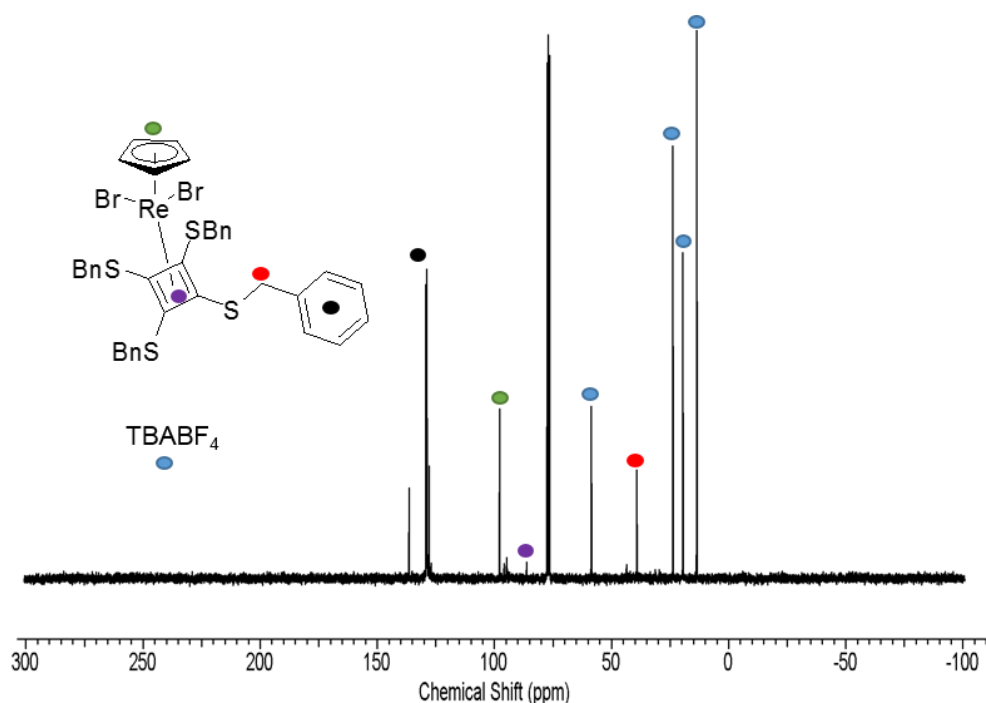


Abb. 62: ¹³C-NMR-Spektrum (CDCl₃) von **19**.

Es ist also gelungen den Rhenacyclopentatrienkomplex, durch eine neue Verknüpfung der BnSCCSBn-Liganden am Rhenium in einen η^4 -Cyclobutadienkomplex umzuwandeln. Nun ist natürlich die Rückreaktion von besonderem Interesse. Bei Verbindung **15** kommt es dabei zur Verbrückung über ein Silberzentrum. Die nächste zu klärende Frage ist das Verhalten von **19** in einer Rückreaktion. Sollte dieses System als Schaltsystem fungieren, so wird sich der Rhenacyclopentatrienkomplex (**10**) bilden (**Abb. 63**). Ist dies nicht der Fall, bleibt zu untersuchen ob sich auch mit dem Bis(benzylsulfanyl)acetylen-Liganden verbrückende Spezies bilden.

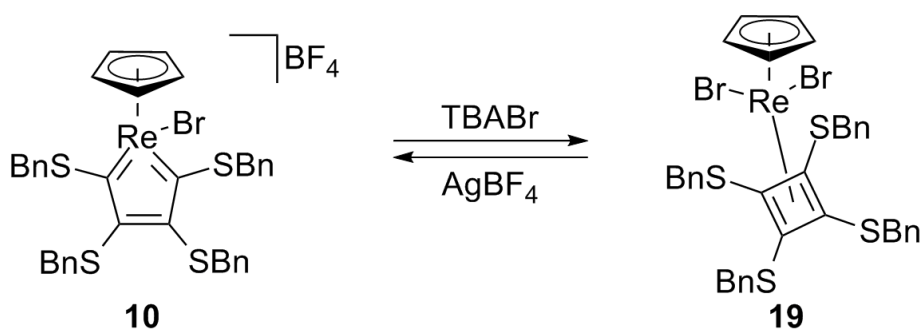


Abb. 63: Hin- und Rückreaktion als Beispiel für ein Schaltsystem.

Nach Zugabe von AgBF_4 kann durch eine NMR-Verfolgung der Reaktion gezeigt werden, dass die beiden charakteristischen Signale bei 5.53 ppm und 4.15 ppm verschwinden und sowohl das Signal des Cp-Liganden bei 6.37 ppm, als auch die Dubletts der CH_2 -Gruppen bilden sich erneut aus. Außerdem bildet sich ein charakteristischer AgBr -Niederschlag im Verlauf der Reaktion, der ein weiteres Indiz für eine Abstraktion des Bromidoliganden ist. Wie in **Abb. 64** jedoch zu sehen ist, verläuft die Rückreaktion nicht eindeutig zum gewünschten Produkt **10**. Besonders deutlich sind dabei die Signale bei 5.69 ppm und 4.90 ppm. Diese Signale gehören zum Komplex $\text{CpReBr}_2(\text{BnSCCSBn})$ (**8**).

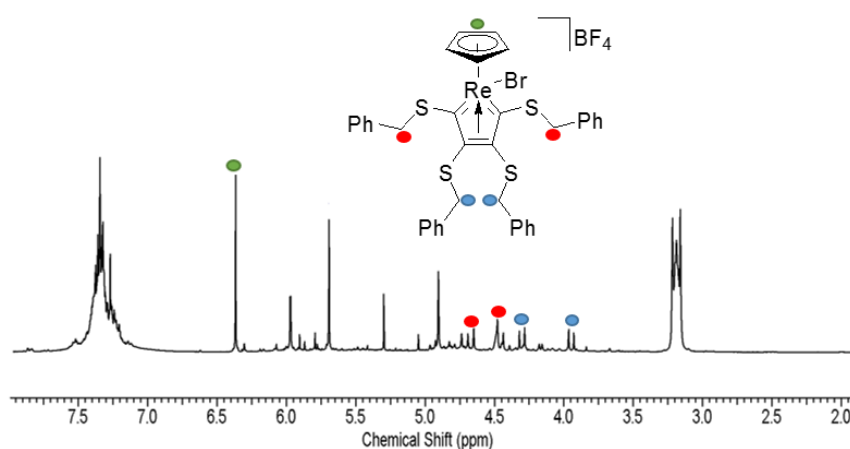


Abb. 64: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) der Rückreaktion des Butadienrings zum Metallacyclopentatrien.

Also kommt es auch zur Abspaltung eines Alkinliganden. Wie schon vorher in dieser Arbeit gezeigt reagiert der Rheniumprecursor **8** auf verschiedenste Weisen mit Alkinen, unter Umlagerungen oder Verknüpfungen. Hier kommt es also erneut zu einer solchen Nebenreaktion. Ein Indiz dafür ist das Signal bei 5.97 ppm.

Mit diesen Untersuchungen konnte erfolgreich gezeigt werden, dass vielseitige Reaktionen an diesen Rheniumsystemen möglich sind. Zum einen die gewünschte Reaktion, in dem das System (**10**) durch Hinzufügen bzw. Abstrahieren eines Bromid-Liganden als Schalter fungiert. Dabei nimmt das System eine Rhenacyclopentatrien-Struktur an und wandelt sich in eine

1,2,3,4-Tetrakis(benzylsulfanyl)cyclobutadienring-Struktur um und wieder zurück. Zum anderen werden zwei Rheniumzentren über ein quadratisch planar gebundenes Ag(I) bzw. durch Bromid miteinander verbrückt.

2.2.5 Substitution an **10** von Bromid gegen Iodid und der Einfluss auf die Reaktivität

Im Jahr 2014 wurden neue Synthesen zur einfacheren Darstellung von $\text{CpReX}_2(\text{CO})_2$ ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , I) Komplexen veröffentlicht.^[83] Durch diesen neuen Zugang bietet es sich an, die bekannten Systeme zu modifizieren. In diesem Abschnitt geht es um die Reaktivität von $\text{CpReI}_2(\text{BnSCCSBn})$ (**20**). Es wurden vergleichende Reaktivitätsstudien zu homologen Bromido-Verbindungen durchgeführt. Ziel war es, auf diesem Wege z.B. den letzten Halogenliganden aus der Verbindung zu abstrahieren und ein drittes Alkin zu koppeln. Die Eliminierung von AgI sollte durch den um vier Größenordnungen kleineren K_L -Wert stärker bevorzugt sein. Außerdem soll ein zum Rheniumcyclobutadienkomplex **15** analoges System mit Iod dargestellt werden und die Möglichkeit eines Schaltsystems untersucht werden. Zunächst die Beobachtungen aus der Darstellung von **20** aus dem $\text{CpReI}_2(\text{CO})_2$.

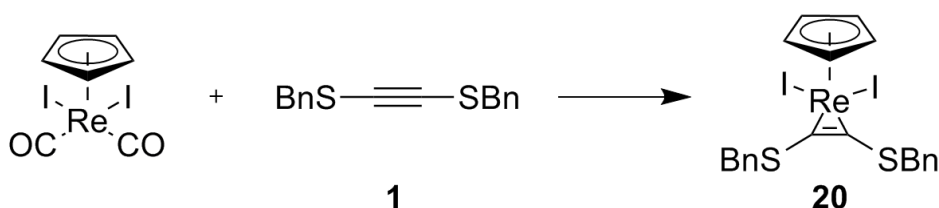
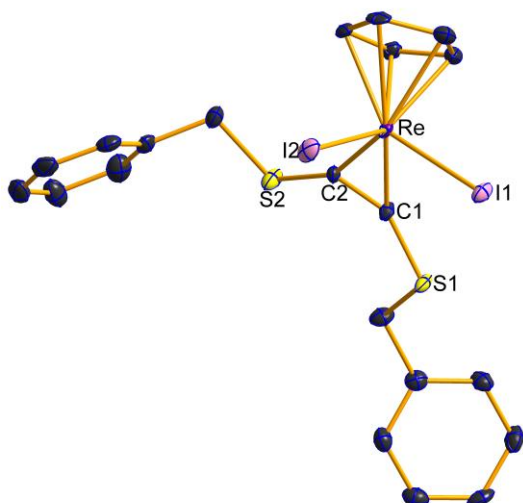


Abb. 65: Darstellung von **20**.

Die Reaktion von $\text{CpReI}_2(\text{CO})_2$ mit BnSCCSBn in **Abb. 65** zu **20** verläuft quantitativ. Nach der Aufreinigung durch Kristallisation konnten Kristalle zur röntgenkristallographischen Analyse isoliert werden (**Abb. 66**). Die Struktur der Verbindung zeigt den Alkinliganden *side-on* gebunden wie in der analogen bromidhaltigen Struktur (**8**).

Im Vergleich zum $\text{CpReBr}_2(\text{BnSCCSBn})$ sind die Bindungslängen sehr ähnlich (**Tab. 7**). Der Re-C1 -Abstand ist mit $1.966(6) \text{ \AA}$ gegen $1.930(6) \text{ \AA}$ etwas länger als im Iod-Komplex. Der Abstand Re-C2 ist mit $1.971(7) \text{ \AA}$ in beiden Verbindungen identisch. Der C1-C2-S2 Winkel mit $136.7(6)^\circ$ im Iod-Komplex kleiner als gegenüber den $138.1(6)^\circ$. Beim zweiten Winkel C2-C1-S1 ist der Bindungswinkel im Iod-Komplex größer mit $143.5(5)^\circ$ gegenüber $142.5(6)^\circ$. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigt die Signale der Phenylgruppen im Bereich von $7.25\text{--}7.45 \text{ ppm}$. Die äquivalenten H-Atome des Cyclopentadienyls treten als Singulett bei 5.62 ppm in Resonanz auf. Das einzige andere Signal bei 4.78 ppm gehört zu den CH_2 -Gruppen.



Tab. 7: Vergleich der Bindungslängen und -winkel von **20** und **8**.

	20	8
Re-C1	1.966(6)	1.930(6)
Re-C2	1.971(7)	1.971(7)
C1-C2	1.37(1)	1.354(2)
Re-X1	2.7581(5)	2.575(1)
Re-X2	2.6981(6)	2.507(1)
C1-C2-S2	136.7(6)	138.1(6)
C2-C1-S1	143.5(5)	142.5(6)

Abb. 66: Molekülstruktur von **20**. Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, T=173 K).

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur die eindeutigen Signale der Verbindung zu sehen, dabei sind die wichtigsten die C=C-Resonanz bei 205.89 ppm, das Signal des Cp-Liganden bei 92.15 ppm und die CH_2 -Gruppen bei 44.32 ppm. Anhand der Tieffeldverschiebung der C=C-Resonanz gegenüber dem freien Alkin ist zu erkennen, dass es sich um einen Vierelektronendonorliganden handelt.

Mit dieser Verbindung steht das Edukt für weitere Synthesen zur Verfügung. Es gibt zwei mögliche Wege, die analog zu den Bromverbindungen angelegt sind. Dabei wird im Folgenden das Reaktionsverhalten gegenüber **1** untersucht. Als erstes zur Betrachtung der Synthese eines Rhenacyclometallapentatrien-Komplexes (Abb. 67).

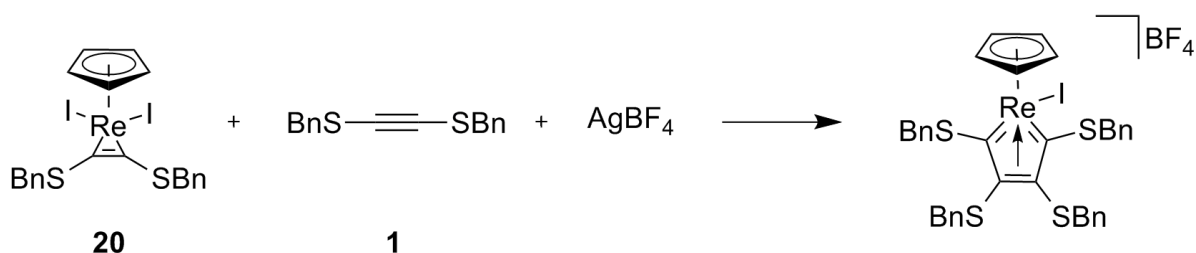


Abb. 67: Geplanter Reaktionsverlauf zum Rhenacyclometallapentatrien.

Diese Reaktion sollte in Analogie zum Br-Komplex ablaufen und das I-Homologe zu **10**⁺ ergeben. An dieser Stelle zeigt aber schon die Beobachtung der Reaktion anhand des Farbverlaufes klar, einen offensichtlich anderen Reaktionsverlauf. Bei der Koordination eines zweiten Alkin erfolgt stets ein Farbumschlag von grün zu rot-violett. Bei dieser Reaktion jedoch blieb die grüne Farbe erhalten, obwohl offensichtlich ein Silberiodidniederschlag entsteht. Dies deutet darauf hin, dass ein Alkin gebunden wurde, jedoch sich weder ein Rhenacyclopentatrienkomplex noch ein bisalkinsubstituierter Komplex bildet (Abb. 68).

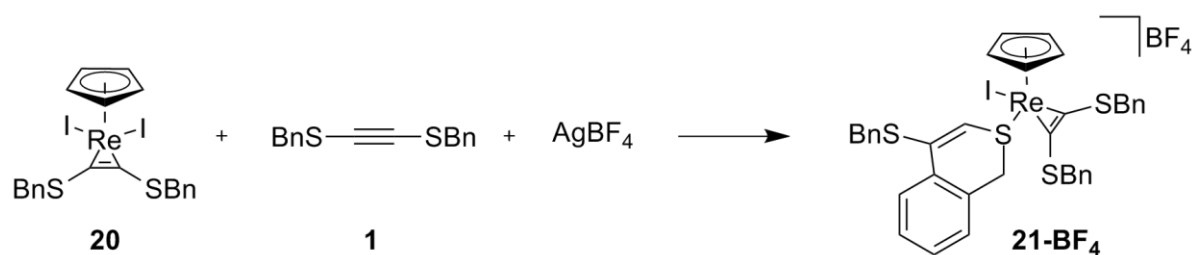


Abb. 68: Darstellung von **21-BF₄**.

Die Reaktion ist reproduzierbar und es können röntgenkristallographisch verwertbare Kristalle erhalten werden (Abb. 69).

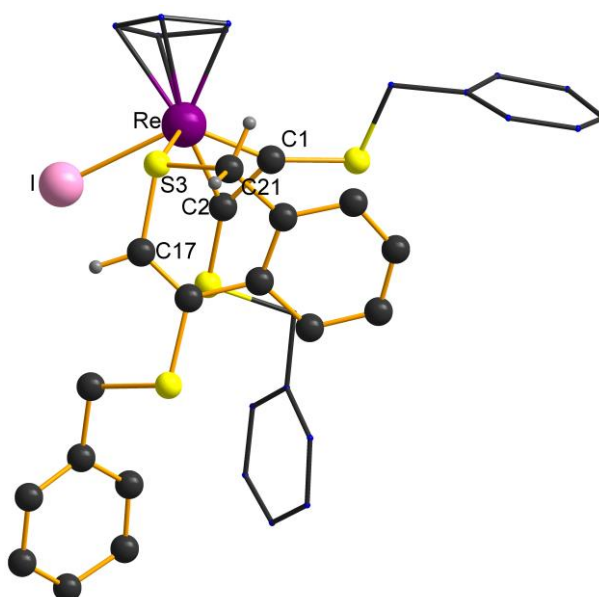


Abb. 69: Molekülstruktur von **21⁺**. Wasserstoffatome wurden weggelassen.

Die in Abb. 69 gezeigte Verbindung **21⁺** ist das bemerkenswerte und unerwartete Hauptprodukt der Reaktion. Wie zu sehen, bindet das zweite Alkin in der Tat über den Schwefel an das Rhenium. Außerdem kommt es aber zu einem Ringschluss innerhalb des Alkins, durch eine CH-Aktivierung einer Phenylgruppe. Dabei wird die CH-Bindung über die Dreifachbindung des S-koordinierten Alkins koordiniert. So bilden sich formal zwei kondensierte Sechsringe aus. Eine solche Bindung ist auch für die bisher gezeigten Reaktivitäten des Rheniums neu. Aufgrund des schlechten Datensatzes des Kristalls ist eine Diskussion über Bindungslängen und -winkel qualitativ hier nicht möglich. Es kann aber tendenziell gesagt werden, dass die Schwefel-Kohlenstoff-Bindung (S3-C17) und auch die Re-C1 bzw. Re-C2 Bindungen im Bereich bekannter Verbindungen liegen. Im Prozess der Aufreinigung zeigt sich jedoch, dass immer nur wenige Kristalle isoliert werden können und neben diesem Produkt auch noch zwei weitere Cp-Signale im ¹H-NMR-Spektrum gefunden werden, wovon eines zum Edukt gehört.

Also ist an dieser Stelle klar ein Unterschied in der Reaktivität zu dem Bromanalogon vorhanden. Ursachen dafür können zum einen die Größe und damit die weichere Natur des Iods im Sinne des HSAB-Konzepts sowie die geringere Polarität der Re-I Bindung sein.

Der nächste Schritt in den Untersuchungen ist die Synthese des Cyclopentadienyl-di-iodo-1,2,3,4-Tetrakis(phenyl)cyclobutadienyl-rhenium (**22**).

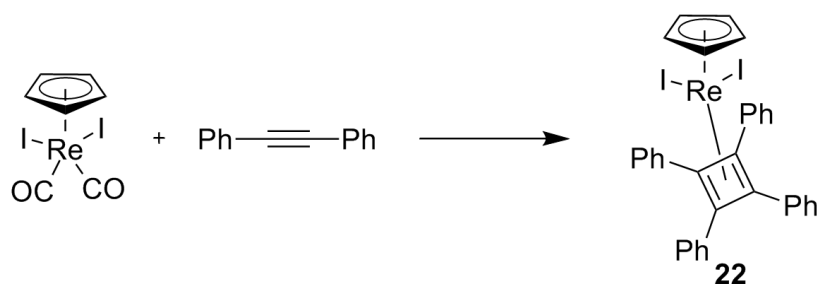


Abb. 70: Darstellung von **22**.

Aus der Reaktion kann das Produkt rein und mit einer Ausbeute von 30 % isoliert werden (**Abb. 70**). Im Rahmen der Aufarbeitung konnten Kristalle für eine Röntgenkristallstrukturanalyse erhalten werden. In Verbindung **22** sind besonders die Bindungen vom Rhenium zu C1-C4 interessant (**Abb. 71**).

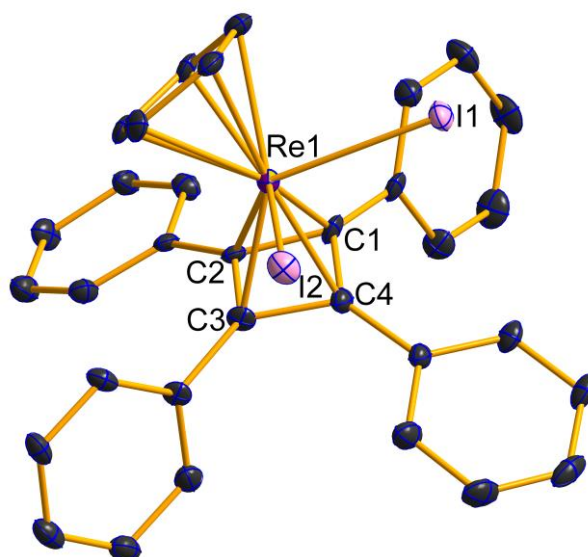


Abb. 71: Molekülstruktur von **22**. Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, T=173 K).

Dabei liegen die Bindungslängen, mit Ausnahme der Bindung Re-C2, um 2.185 Å. Die Bindung Re-C2 ist dagegen signifikant länger und hat eine Länge von 2.296(6) Å. Im Vergleich zu **15** mit Bromid-Liganden sind diese Längen ähnlich und folgen deren Trends. Allerdings ist die Vergleichbarkeit eingeschränkt, da die Genauigkeit der Strukturbestimmung bei **22** wesentlich

höher ist. Die Bindungen Re-C1 und Re-C4 liegen in **15** bei 2.18(3) Å. Etwas abweichend sind Re-C2 mit 2.24(3) Å und Re-C3 mit 2.31(3) Å. Die Reinheit der Verbindung zeigt sich in den NMR-Spektren (**Abb. 72**). Die Phenylgruppen finden sich im ^1H -NMR-Spektrum im Bereich 7.15-7.60 ppm. Das Singulett des Cyclopentadienyls liegt bei 5.71 ppm. Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum sind nur die Signale der Phenylgruppen, bei 128.3 ppm und 131.6 ppm, und des Cp-Liganden, bei 92.7 ppm, zu sehen. Die Signale des Vierrings sind zu schwach um genau bestimmt zu werden.

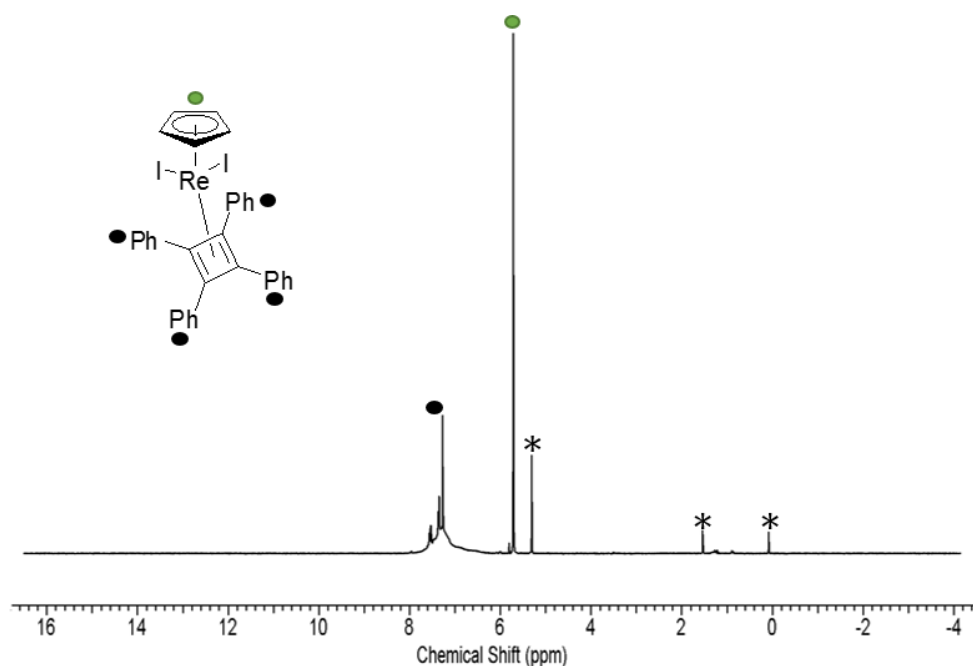


Abb. 72: ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3) von **22**. (*: DCM; H_2O ; TMS)

Mit **22** können die Untersuchungen zur Schaltfähigkeit durchgeführt werden. Dazu wird **22** mit Silbertetrafluoridoborat umgesetzt. Dadurch soll wie schon vorher mit **15** eine Umlagerung zum Rhenacyclopentatrien erzielt werden. Das Ergebnis der Reaktion ist jedoch nicht das erwartete. Zwar ist Silberiodid das schwerer lösliche Salz in den verwendeten Lösemitteln und sollte somit leichter zu fällen sein, jedoch scheint es zur Fällung eine Konkurrenzreaktion zu geben. Dabei geht es im Sinne des HSAB-Konzeptes um die Beziehung des Rheniums zum Iod. Vermutlich ist die Bindung Iod-Rhenium aufgrund eben jener Beziehung stark genug, um ein Austreten des Iods aus dem Komplex zu unterbinden und stattdessen über das Silberatom mehrere Rheniumzentren zu verbrücken. Die Reaktion wurde NMR-spektroskopisch untersucht und ergab ein, im Vergleich zu **22** nach der Intensität der Signale im ^1H -NMR-Spektrum zu urteilen, minimal verschobenes Signal bei 5.69 ppm. Dieses stellt im Vergleich zu Nebenprodukten über 70 % dar. Für eine röntgenkristallographische Untersuchung konnten Kristalle durch Überschichten erhalten werden (**Abb. 73**).

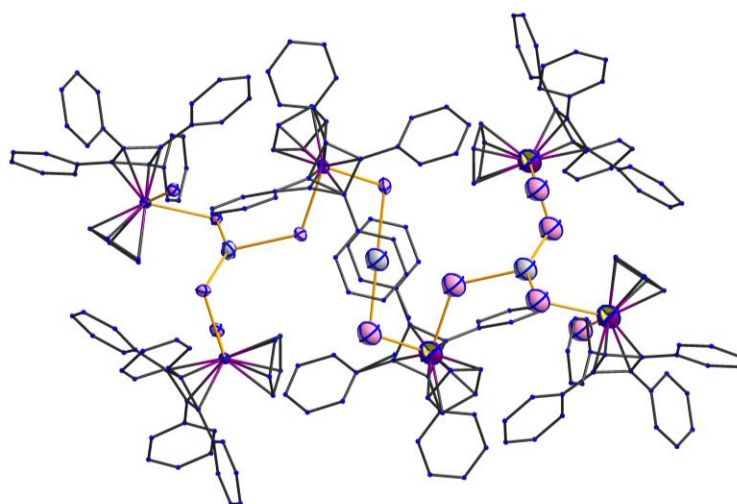


Abb. 73: Molekülstruktur von 23^+ . Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, T=173 K).

Der Komplex 23^+ besteht aus einer trimeren Struktur. Dabei bleibt das Strukturmotiv des Cyclobutadienrings erhalten. Nur 1/3 aller Iod-Atome ist terminal gebunden, während 1/6 der Iod-Atome an der linearen Koordination des Ag^+ , in der asymmetrischen Einheit, beteiligt ist. Zum besseren Überblick zur Konnektivität der Verbindung im Folgenden eine Darstellung der zentralen Bindung um das Silberatom (**Abb. 74**).

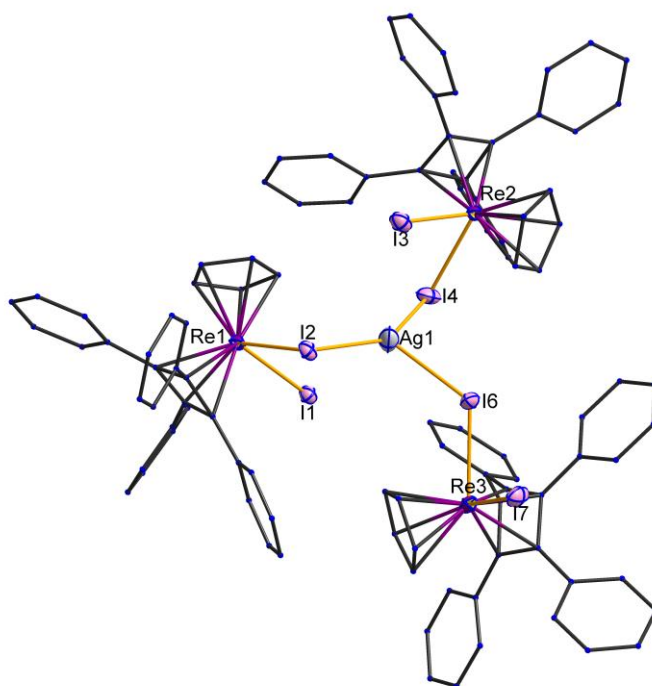


Abb. 74: Betrachtung der asymmetrischen Einheit von 23^+ . Wasserstoffatome wurden weggelassen (Ellipsoide mit 50 %, T=173 K).

Das Molekül verhält sich vermutlich so aufgrund der Affinität von Iod gegenüber Rhenium. Zwar ist eine Iod-Silber-Bindung sehr stark, doch das Re^{III} -Zentrum mit zwei *side-on*-koordinierenden Liganden ist offensichtlich so weich im Sinne des HSAB-Konzeptes, dass es mit der starken *soft-soft*-Wechselwirkung konkurrieren kann. Deshalb kommt es zu keiner Abspaltung von Silberiodid sondern zur Bildung einer verbrückten Spezies. Dabei sind die Bindungslängen bis auf kleinere Abweichungen untereinander ähnlich. Auffällig dagegen ist der I2-Ag1-I4 Winkel mit 149.37° (3), der von den anderen Iodid-Silber-Winkeln um über 40° nach oben abweicht. Auch die einzelnen Rhenium-Iodid-Silber-Winkel streuen über 30° auseinander (Tab. 8).

Tab. 8: Wichtige Bindungslängen und -winkel von **23**.

Bindung	Abstand [Å]	Winkel	[°]
Re1-I1	2.7627(6)	I1-Re1-I2	83.32(2)
Re1-I2	2.7676(6)	I3-Re2-I4	83.32(2)
Re2-I3	2.7675(6)	I6-Re3-I7	83.50(2)
Re2-I4	2.7497(5)	Re1-I2-Ag1	92.36(2)
Re3-I6	2.7644(6)	Re2-I4-Ag1	100.02(2)
Re3-I7	2.7420(6)	Re3-I6-Ag1	123.64(3)
I2-Ag1	2.8345(9)	I2-Ag1-I4	149.37(3)
I4-Ag1	2.8135(8)	I4-Ag1-I6	101.68(3)
I6-Ag1	2.8519(9)	I6-Ag1-I2	108.94(3)

Ein Versuch die Verbindung durch Erhitzen in CDCl_3 in einem unter Vakuum verschlossenen NMR-Versuch zu dem gewünschten Zielkomplex umzuformen kam zu keinem befriedigenden Ergebnis. Das gemessene NMR-Spektrum zeigte dabei keine Veränderung.

Dies alles zeigt, dass sich aus der Analogchemie am Rhenium viel Unerwartetes ergibt, jedoch diese Reaktionen eindeutig und reproduzierbar ablaufen. Somit ist erwiesen, dass sich bei diesen Verbindungen und den außergewöhnlichen Reaktivitäten Ergebnisse oft nur schwer vorhersagen lassen. Ein Austausch von Brom gegen Iod führt dabei schon zu unterschiedlichen Ergebnissen und lässt viel Raum für Spekulationen, was weitere Modifikationen an diesem System bewirken könnten.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Zielstellung der Arbeit war die Darstellung und Untersuchung von Poly(acetylendithiol). Im Vordergrund standen dabei die Synthese verschiedener thiosubstituierter Alkine und deren anschließende Polymerisation. Die Besonderheiten solcher Verbindungen sind die Thiolgruppen, welche in *en*-1,2-Anordnung ein ausgezeichnetes Donorverhalten gegenüber Metallionen und Metalloberflächen besitzen sollten. Entlang der Polyenkette sollte das Polymer isolierend wirken, während die über Thiolgruppen gebundenen Metallionen bzw. Metalloberflächen dabei eine enge elektrische Kooperativität erwarten lassen (**Abb. 75**).

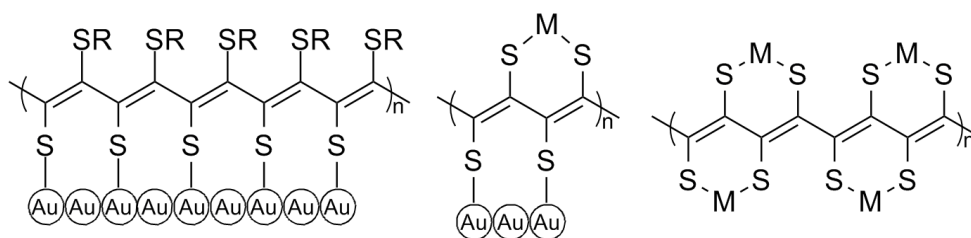


Abb. 75: Mögliche Koordinationsverbindungen zwischen Metallen und der Polymerverbindung.

Im Rahmen der Arbeit wurde deutlich, wie anspruchsvoll die Synthese und Analyse solcher Polymere ist. Dabei bestand die Schwierigkeit vor allem darin, geeignete Katalysatorsysteme für interne Alkine zu finden. Im Gegensatz zu verschiedensten Ethylenen gibt es in diesem Bereich deutlich weniger gut erforschte Katalysatoren. Darüber hinaus liegt die Herausforderung in der Schutzgruppentechnik für die Thiole und deren eindeutige Reaktion in der anschließenden Entfernung.

Für das Bis(benzylsulfanyl)acetylen **1** und das Bis(trimethylsilylethylsulfanyl)acetylen **2** wurde mit einem Katalysatorsystem nach Masuda, ein Prozent MoCl_5 und zwei Prozent Triphenylsilan eine Oligomerisierung erreicht (**Abb. 76**). Für **1** ergibt sich dabei nach GPC eine mittlere Molmasse von 1500 g/mol, was einer Verknüpfung von fünf bis sechs Monomeren entspricht. Bessere Ergebnisse konnten mit **2** erzielt werden. Es konnte eine mittlere Molmasse von 5800 g/mol ermittelt werden, was einem Verbund von 20 Monomereinheiten entspricht. Die Syntheseausbeute konnte nach Optimierung der Reaktionsbedingungen auf 45 % gesteigert werden. Neben der GPC konnten ^1H -NMR-Spektren eine Oligomerisierung anhand verbreiteter Trimethylsilylsignale und verbreiteter Ethylgruppensignale nachgewiesen werden.



Abb. 76: Polymerisation von **1** und **2** nach Masuda.

Aufgrund der begrenzten Mittel zur Analyse der oligomerisierten Alkine wurde die Forschung auf das 1-Trimethylsilylethylsulfanyl-acetylen (**4**) erweitert. Diese Verbindung ist durch den unsymmetrischen Aufbau besser im IR-Spektrum über die C≡C-Valenzschwingung analysierbar. Dadurch wurde eine weitere Nachweismethode den Auswertungen hinzugefügt. Die dafür verwendeten Katalysatorsysteme waren vielfältig, von einfachen Systemen wie TaCl₅ über [Rh(COD)Cl]₂ bis hin zu verfeinerten Carbinsystemen (**Abb. 77**). Die höchste Molmasse wurde dabei mit den Carbinsystemen aus dem Arbeitskreis Tamm (TU Braunschweig) erzielt. Die mittleren Molmassen bewegen sich im Bereich von 20000 - 30000 g/mol. Das Problem bei diesen Reaktionen sind jedoch die extrem niedrigen Ausbeuten von unter fünf Prozent. Solide war im Vergleich dazu ein Rhodiumsystem [Rh(COD)Cl]₂, dass mit einer mittleren Molmasse von 2900 g/mol und einer Poly Dispersity von 1,2 überzeugt.

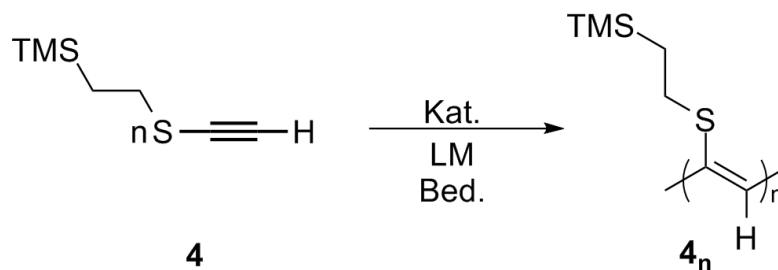


Abb. 77: Allgemeines Reaktionsschema für die Polymerisation von **4**.

Die Versuche zur Entfernung der Schutzgruppen wurden in zahlreichen Experimenten unter verschiedensten Bedingungen an **2n** durchgeführt. Die gängigen Methoden für eine Entfernung der Trimethylsilyl-Ethyl-Schutzgruppen ist die Umsetzung mit Fluoriden. Erprobt wurden KF, AgF und TBAF unter verschiedensten Reaktionsbedingungen. Das größte Problem war dabei die Abspaltungsreaktion der TMS-Gruppen gegenüber der dadurch steigenden Ladung im Molekül. Diese Ladung verhindert das Abspalten weiterer TMS-Gruppen. Aus diesem Grund wurden protonierende Reaktionsbedingungen gewählt. Unter solchen Bedingungen stehen sich die Protonierung und die Desaktivierung der Fluoridionen als Konkurrenz gegenüber. Als erfolgreichste Methode zur Abspaltung der Schutzgruppen von **2n** stellte sich ein Refluxieren einer Mischung aus AgF in 1,4-Dioxan für 48 h heraus. Damit konnten Abspaltungen bis zu 72 % erreicht werden. Nachgewiesen wurde die erfolgreiche Abspaltung durch ¹H-NMR-Spektrum, Elementaranalyse, Termogravimetrie und Pulverdefraktometrie (**Abb. 78**).

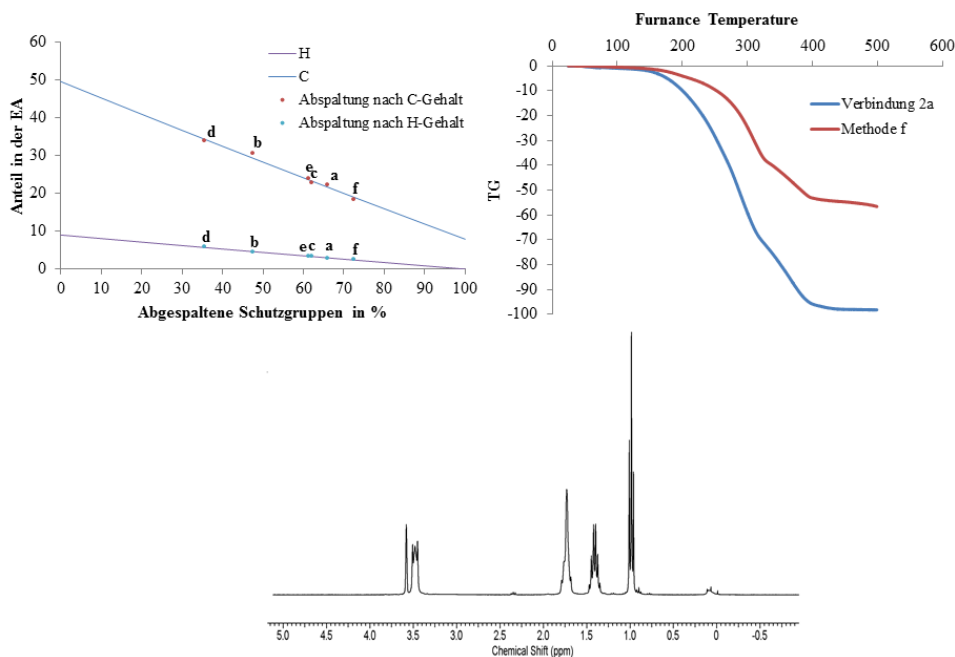


Abb. 78: Nachweise der Schutzgruppenabspaltung von **2n**.

Die nicht vollständige Abspaltung ist ein möglicher Hinweis auf eine verknäuelte Struktur des Oligomers. Dafür spricht ebenfalls die Löslichkeit des Oligomers mit gemischter Thiol/Sulfid-Substitution. Dieses ist durch die restlichen Schutzgruppen hydrophob und daher gut löslich in polar aprotischen Lösemitteln, nicht jedoch in wässrigen Medien. Auch ein Versuch in Gegenwart von KOH erzeugte keine Wasserlöslichkeit. Außerdem erklärt dies den sehr schwach ausgeprägten Bereich der $\nu(\text{S-H})$ im IR-Spektrum.

Neben den Koordinationen an Nickel und Silber wurden auch Reaktionen der Oligomere an metallischen Oberflächen untersucht. Beispielsweise wurde das Oligomer **2n** auf einen Si-Wafer aufgetragen. Messungen mit AFM an Luft konnten verästelte Strukturen nachweisen. Diese entsprechen, mit 30-40 nm Länge und einer Höhe von 2 nm, den erwarteten Maßen des Oligomers in einer seitlichen Zusammenlagerung. Eine Generierung eines Dithiols und ein *in situ* Auftragen auf eine Au(111) Oberfläche brachte jedoch keine Bildung von Self Assembled Monolayers. Es kam stattdessen zur Bildung von Polyschichten der Substanz. Einige Anteile der Goldoberfläche blieben vollständig frei von Substanz. Ursache hierfür kann die konkurrierende Affinität der Alkin- π -Bindung gegenüber der Schwefel-Gold-Bindung sein.

Auf dem Gebiet der Polymerisation von Acetylendithiol konnten Oligomere in definierten Ausbeuten und Zusammensetzungen gewonnen werden. Weiterführende Untersuchungen zur Aufklärung der Struktur und des Reaktionsverhaltens führten jedoch zu uneindeutigen Ergebnissen, die eine potentielle Nutzung der Polymere einschränken. Für zukünftige Untersuchungen bietet sich vor allem Verbindung **2n** an. Dabei kann eventuell die verknäuelte Struktur durch die Wahl

eines anderen Katalysatorsystems umgangen und zu einer linearen Struktur umgewandelt werden. An dieser sollte auch die vollständige Entfernung der Schutzgruppen und damit eine anschließende Koordination an Metalloberflächen möglich sein.

Eng mit dem Thema verbunden war das zweite intensive Forschungsgebiet eines Rhenium(III)katalysators zur Knüpfung von C-C-Bindungen. Dabei gelang es, eine Vielzahl von neuen Rheniumkomplexen darzustellen und das Potential dieser Verbindungen zur Oligomerisierung von Alkinen auszuloten. Schwerpunkt der Forschung lag dabei auf der Verknüpfung von zwei Alkinen am Metallkomplex. Im Rahmen dieser Untersuchungen bildeten sich zwei Hauptprodukte mit je zwei einzeln gebundenen Alkinliganden. Dabei ist das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSCCSBn})(\text{PhCCPh})]\text{OTf}$ (**11-OTf**) ein neuer Vertreter aus dem Bereich der Rheniumverbindungen mit zwei Alkinliganden. Hervorzuheben dabei ist die Tatsache, dass es sich um zwei unterschiedliche Alkin-Liganden handelt (**Abb. 79**). Noch außergewöhnlicher ist die zweite synthetisierte Verbindung, das $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSCCSBn})(\text{ICCI})]\text{BF}_4$ (**12-BF₄**). Diese stellt nicht nur eine seltene Rheniumverbindung mit zwei Alkinliganden dar, sondern einer der beiden Liganden ist das Diiodacetylen. Damit ist **12⁺** der erste C_2I_2 -Komplex an einem metallorganischen Komplex-Baustein. Die einzig bekannte röntgenkristallographisch bestätigte Verbindung mit Diiodacetylen war bisher $\text{PPh}_4[\text{WCl}_5(\text{C}_2\text{I}_2)] \cdot 0.5 \text{ CH}_2\text{Cl}_2$.

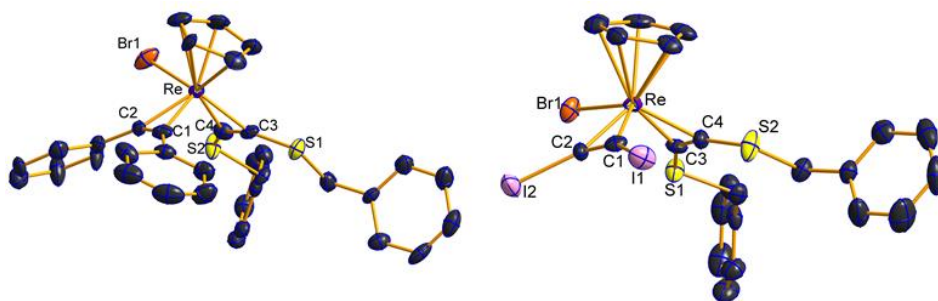


Abb. 79: Molekülstrukturen von **11⁺** (links) und **12⁺** (rechts).

Im Rahmen der Darstellungen von **11⁺** konnten auch Nebenprodukte isoliert werden. Eines dieser Produkte ist **13**, dass in Spuren bei der Kristallisation von **11⁺** an Luft entsteht. Es handelt sich bei der Bildung von **13** um eine Alkinkopplung, einen 1,2-Shift der Sulfidgruppe und eine formale Addition von H_2O , in Form seiner atomaren Bestandteile. Ein weiteres Nebenprodukt wurde aus einer Reaktion mit einem Überschuss an Tolan gewonnen (**Abb. 80**). Dabei wurde **14** röntgenkristallographisch nachgewiesen. Es handelt sich dabei um eine Rheniumverbindung mit drei verknüpften Alkinen. Zwei dieser Alkine sind zu einem Butadienring verknüpft, an den ein weiteres Alkin bindet. Es ist allerdings kein zusammenhängendes Bisbenzylsulfanylacetylen mehr im Molekül vorhanden, denn auch bei dieser Verbindung kam es zur Wanderung einer Sulfidgruppe.

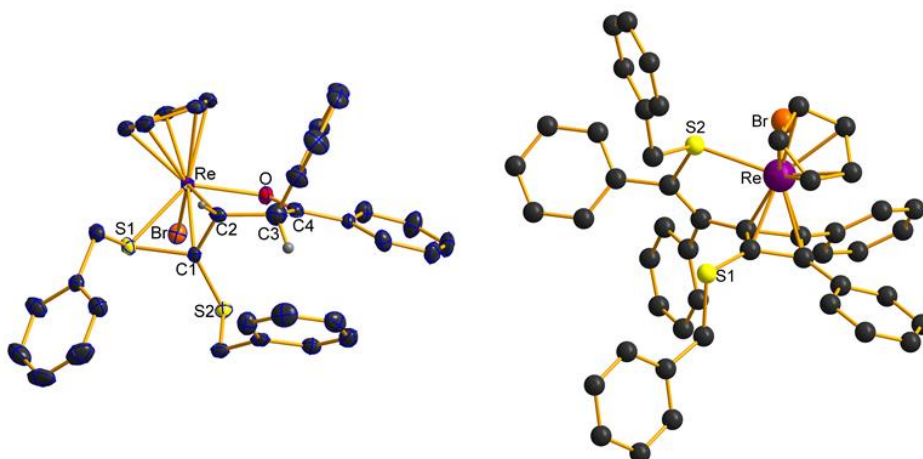


Abb. 80: Molekülstrukturen von **13⁺** (links) und **14** (rechts).

Analog zu diesen Ergebnissen wurden Reaktionen mit einem Wechsel der Substituenten durchgeführt. Statt der Bromidliganden wurde auf Iodidliganden zurückgegriffen. Es gelang die Ausgangsverbindung $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}_2(\text{BnSCCSBn})]$ (**20**) darzustellen. Ein Versuch Tolan an **20** zu koordinieren, führte wiederholt zu Kristallen von **21** (**Abb. 81**), einem Kopplungsprodukt in dem ein Alkin über den Schwefel an das Rhenium bindet während es mit dem anderen Alkin zu einem Ringschluss kommt. Auf diese Weise bilden sich zwei kondensierte Sechsringe aus.

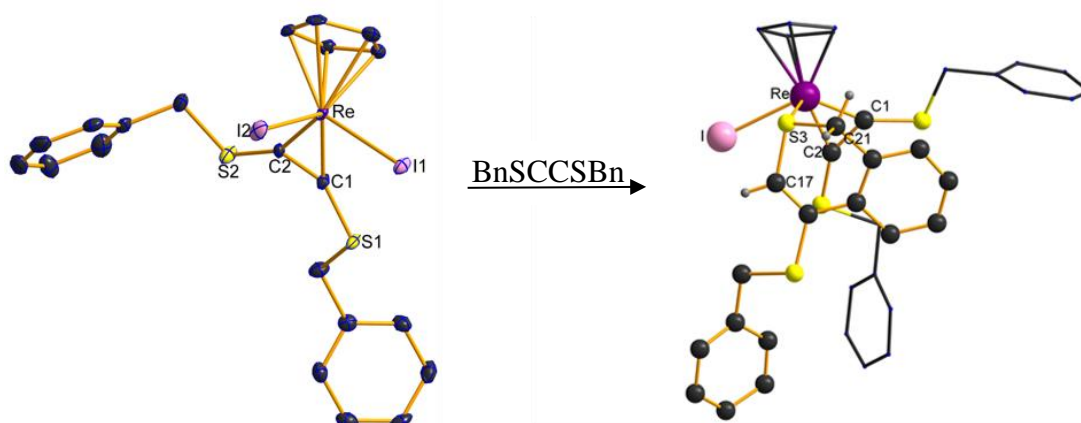


Abb. 81: Kopplungsreaktion von **20** mit BnSCCSBn.

Im Verlaufe der Untersuchungen ergab sich die interessante Frage nach chemischen Schaltsystemen am Rhenium. Speziell nach der Umlagerung zwischen einem Rhenacyclometallapentatrienring zu einem, an ein Rhenium gebundenen, Cyclobutadien. Zum Vergleich der Reaktivität vom $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}\{\text{C}_4(\text{SBn})_4\}]\text{BF}_4$ (**10-BF₄**) wurde ein Re(III)-Cyclobutadien-Komplex von Green und Mitarbeitern genutzt (**Abb. 82**).

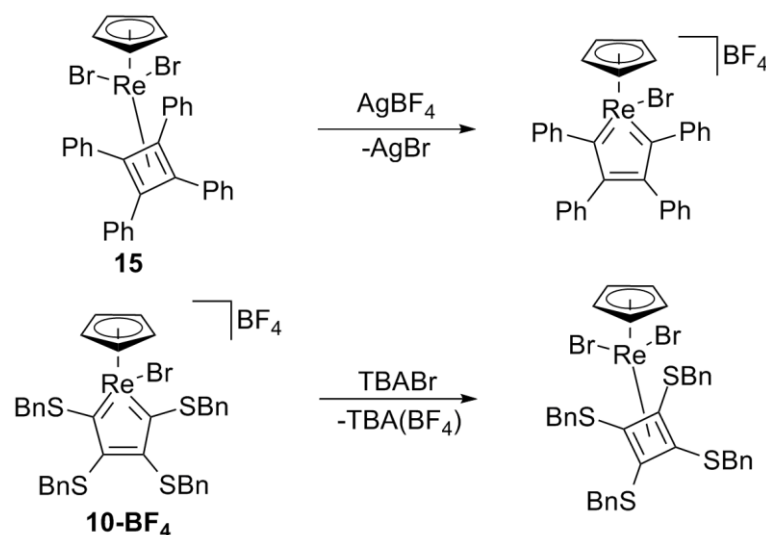


Abb. 82: Reaktionen zu Schaltersystemen an **10-BF₄** und **15**.

Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte erfolgreich gezeigt werden, dass es an unserem System möglich ist Reaktionen als Schaltsystem zu nutzen. Dies wurde durchgeführt, indem ein Bromido-Ligand entfernt bzw. erneut hinzugegeben wurde und führt zur Umlagerung eines Rhenacyclopentatrienkomplexes in einen Rheniumbutadienkomplex und umgekehrt. Im Gegensatz dazu steht das System **15**, an diesem konnten keine erfolgreichen Schaltversuche durchgeführt werden, stattdessen bildeten sich die silberverbrückten Komplexe **16⁺** und **18⁺** (**Abb. 83**).

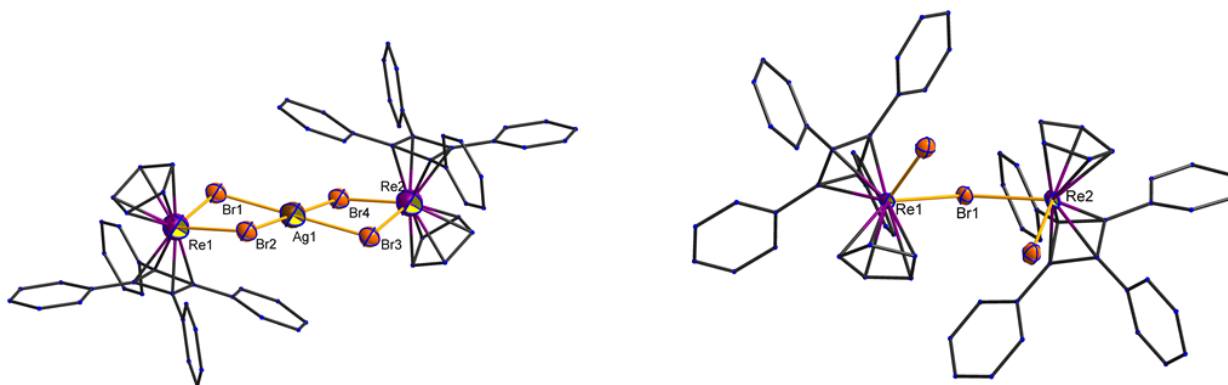


Abb. 83: Molekülstrukturen von **16⁺** (links) und **18⁺** (rechts).

Analoge Versuche mit der erfolgreich synthetisierten und charakterisierten iodsubstituierten Spezies **22** führten dabei ebenfalls zu silberverbrückten Komplexen. Bei diesen Versuchen ergaben sich sogar drei miteinander verbrückte Komplexe über ein Silberzentrum (**Abb. 84**).

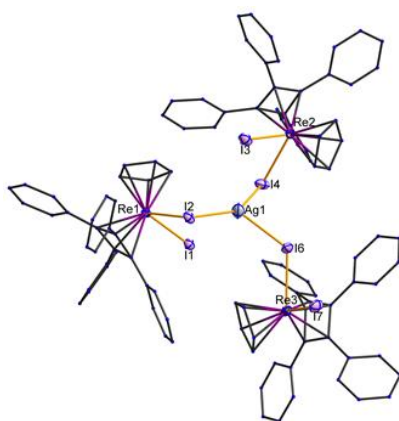


Abb. 84: Molekülstruktur von **23⁺**.

Diese unterschiedlichen Ergebnisse in der Reaktivität öffnen ein Feld von Fragen für zukünftige Untersuchungen solcher Systeme. Interessant wäre z.B. eine Substitution des Iodido- bzw. Bromido-Liganden gegen einen Chlorido- bzw. Fluorido-Liganden. Die kleinen Halogenide bieten neue Möglichkeiten die Reaktivität der Rheniumsysteme weiter zu untersuchen. Die Darstellung der Precursoren $\text{CpReCl}_2(\text{CO})_2$ und $\text{CpReBr}_2(\text{CO})_2$ sollte analog zur iodidhaltigen Verbindung $\text{CpReI}_2(\text{CO})_2$ erfolgen. Nachfolgend gibt es dann die Möglichkeit der Darstellung eines entsprechend substituierten Butadienkomplexes. Dieser kann auf seine Eignung für ein Schaltsystem überprüft werden. Ein weiterer Reaktionsweg ist die Darstellung eines kationischen Komplexes mit zwei Alkinliganden. Hier kann untersucht werden, ob sich ein Rhenacyclopentatrienkomplex, ein Bisalkinkomplex oder eine kondensierte Spezies wie **20⁺** bildet. Die Experimente können dabei sowohl unterschiedliche Halogenide als auch verschiedene Alkine untersuchen.

Zusammenfassend muss gesagt werden, dass die Darstellung von thiosubstituierten Polymeren mit den gängigen Katalysatorsystemen an ihre Grenzen stößt. Als mögliche Lösung wurden Rheniumsysteme auf ihre C-C-Kopplungsfähigkeit hin untersucht. Diese Systeme können bis zu drei Alkine am Komplex verknüpfen, jedoch neigen sie dazu Alkin-S-Bindungen zu spalten und die Wanderung von S-Bn-Gruppen zu begünstigen. Das Ergebnis davon ist vermutlich keine mögliche Polymerisation sondern eine Oligomerisierung von Alkinen. Also muss das Hauptaugenmerk für zukünftige Forschungen auf der Entwicklung geeigneter Katalysatorsysteme liegen.

4 Anhang

4.1 Methoden und Geräte

Alle Versuche wurden, wenn nicht anders Beschrieben, unter einer Argon Atmosphäre, unter Verwendung der Schlenk-Techniken oder in einer Glovebox, durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden nach bekannten Literaturmethoden getrocknet. Diethylether, *n*-Hexan, *n*-Pentan, Toluol und THF wurden in Gegenwart von Natrium/Benzophenon destilliert. Für *n*-Hexan und *n*-Pentan wurde Bis(2-methoxyethyl)ether zugesetzt. Dichlormethan, Acetonitril und Fluorbenzol wurden über Calciumhydrid destilliert. Methanol wurde über Magnesiumspänen destilliert. Aceton, Ethanol und Wasser wurden von gelöstem Sauerstoff befreit, indem für eine Stunde mit einem Argonstrom gespült wurde.

Für die analytischen Messungen wurden folgende Geräte verwendet:

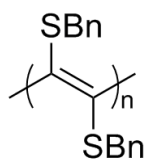
DSC-TGA-Messungen:	Setaram Instruments LABSYS D/LABTG-1A
Elementaranalyse:	Vario EL III, Flash EA 112 Series
Infrarotspektroskopie:	Bruker Vektor 22, Bruker Alpha-T, Nicolet 380 FT-IR
Kernresonanzspektroskopie:	Bruker: Avance I 400, Avance II 200, Avance III 400, Avance 500, Avance 300 II, Avance 250 II
Massenspektrometrie:	Bruker Reflex IV Varian MAT 212 Thermo-Electron Finnigan MAT 95-XP Agilent GC 6890N / MSD 5973 Agilent 6210 Time-of-Flight LC/MS
Röntgenkristallstruktur- analyse:	Bruker-Nonius Apex X8 mit Mo-Anode Bruker Apex Kappa-II mit Mo-Anode
UV/vis-Spektroskopie :	Perkin Elmer: Lambda 2 und Lambda 19 Analytik Jena Specord 50

Folgende kommerziell nicht erhältliche bzw. sehr teure Ausgangsverbindungen und Vergleichssubstanzen wurden nach Literaturvorschriften dargestellt:

$[\text{CpRe}(\text{CO})_2\text{Br}_2]$ ^[84]; BnSCCSBn ^[63]; TMSEtSCCSEtTMS ^[63]; ICCl ^[85]; $\text{HIr}(\text{COD})(\text{PPh}_3)_2$ ^[37];

4.2 Synthesevorschriften

4.2.1 Poly-[Bis-(benzylsulfanyl)-acetylen] (1)_n.



Die Katalysatorlösung wird angesetzt aus 27 mg MoCl₅ (0.1 mmol) und 52 mg HSiPh₃ (0.2 mmol) in 50 mL abs. Toluol. Anschließend wird die Lösung für 30 min bei 80° C gealtert. Nun wird **1** (280 mg; 1.04 mmol) im Argongegenstrom hinzugegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei 80° C gerührt. Zum Quenchen der Polymerisation werden 2 mL MeOH hinzugegeben. Die Lösung wird im Anschluss in 200 mL Aceton gegeben. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert und getrocknet. Man erhält 44 mg (16 %) von (**1**)_n.

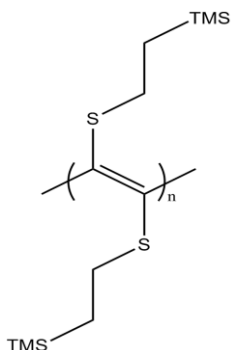
Summenformel: (C₁₆H₁₄S₂)_n

Molmasse: (270.41)_n g/mol

GPC: 1500 g/mol

MS (ESI-TOF): m/z = 541.11467 [M + H]⁺.

4.2.2 Poly-[Bis-(Trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen] (2)_n.



Eine gealterte Katalysatorlösung aus 40 mg MoCl₅ (0.15 mmol) und 78 mg HSiPh₃ (0.3 mmol) in 50 mL abs. Toluol wird mit **2** (440 mg; 1.51 mmol) versetzt und über 24 h bei 80 °C gerührt. Die Reaktion wird tropfenweise in 200 mL MeOH gegeben und ein Niederschlag von (**2**)_n (200 mg; 45 %) abfiltriert.

Summenformel: (C₁₂H₂₆S₂Si₂)_n

Molmasse: (290.64)_n g/mol

¹H NMR (250 MHz; THF-*d*₈; 300 K): δ_H = 0.9-0.75 (*m*, 4H, SiCH₂)

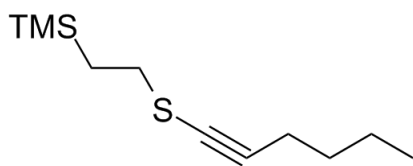
GPC: 5797 g/mol

Elementaranalyse:

kalkuliert: C 49.59, H 9.02 S 22.07

gefunden: C 49.32, H 8.78. S 21.41

4.2.3 1-*n*-Butyl-2-(trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen (3)



In 60 mL Diethylether werden 510 mg 1-Hexin (6.2 mmol) gelöst und auf -78 °C heruntergekühlt. Im Anschluss werden 2,48 mL zweieinhalbmolarer *n*-BuLi hinzugegeben und die klare farblose Reaktionsmischung 15 min bei -78 °C gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 199 mg Schwefel (6.2 mmol) versetzt und weitere 15 min gerührt. Anschließend wird die blassgelbliche klare Lösung auf Raumtemperatur kommen gelassen und gerührt bis der Schwefel vollständig konsumiert ist. Bei 0 °C wird 1 mL 1-Trimethylsilyl-2-brom-ethan (6.2 mmol) hinzugegeben und über Nacht gerührt. Das Produkt **3** wird durch eine Destillation (55 °C/1*10⁻³ mbar) isoliert (340 mg; 26 %).

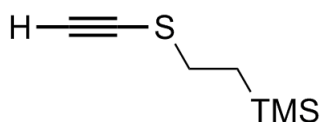
Summenformel: C₁₁H₂₂SiS

Molmasse: 214.44 g/mol:

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_H = 2.75 (*m*, 2H, SCH₂), 2.32 (*t*, 2H, C≡CCH₂), 1.52 (*m*, 2H, C≡CCH₂CH₂), 1.43 (*m*, 2H, C≡CCH₂CH₂CH₂), 1.00 (*m*, 2H, SiCH₂), 0.91 (*t*, 3H, C≡CCH₂CH₂CH₂CH₃) ppm.

¹³C {¹H} NMR (75 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_C = 95.0 (SC≡C), 68.5 (SC≡C), 31.9 (SCH₂), 30.9 (C≡CCH₂CH₂), 21.9 (C≡CCH₂CH₂CH₂), 19.8 (C≡CCH₂), 17.4 (SiCH₂), 13.5 (C≡CCH₂CH₂CH₂CH₃), -1.9 (SiMe₃) ppm.

4.2.4 1-(Trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen (4)



In 50 mL MeOH werden 1,5 g 1-Trimethylsilyl-2-(trimethylsilylethylsulfanyl)-acetylen 6.5 mmol) gelöst und unter Zusatz von 10 % K₂CO₃ (12 mg, 0.09 mg) an Luft gerührt. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung zunächst am Rotationsverdampfer getrocknet und anschließend aus H₂O (angesäuert) und *n*-Pentan ausgeschüttelt. Das Lösemittel wird unter Kühlung bei vermindertem Druck entfernt und es werden 700 mg (68 %) Produkt erhalten.

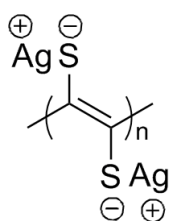
Summenformel: C₇H₁₄SiS

Molmasse: 158.34 g/mol:

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_H = 2.82 (*s*, 1H, HC≡C), 2.82 (*m*, 2H, SCH₂), 1.04 (*m*, 2H, SiCH₂) ppm.

¹³C {¹H} NMR (75 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_C = 82.5 (C≡CS), 34.1 (CH₂S), 17.4 (CH₂Si), -1.87 (SiMe₃) ppm.

4.2.5 Entschütztes Polymer nach Methode f (7f)



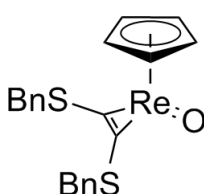
Es werden 104 mg (**2**)_n (0.36 mmol) in 15 mL 1,4-Dioxan suspendiert. Nach Zugabe von 91 mg AgF (0.72 mmol) wird die Reaktionsmischung für 48 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und der Feststoff dreimal mit je 10 mL entgastem Wasser gewaschen.

Elementaranalyse:

gefunden: C 18.3 H 2.6 S 16.6

IR [cm⁻¹] = 2600 (*w*, *S-H*)

4.2.6 (η^5 -C₅H₅)ReO(BnSCCSBn) (**9**).



In eine Lösung von 100 mg [(η^5 -C₅H₅)ReBr₂(BnSCCSBn)] (0.15 mmol) in THF (50 mL) wird ein Überschuss von LiOH (0.3 mmol; 7 mg) gegeben. Die Reaktionslösung wird für 24 h bei 55° C gehalten.

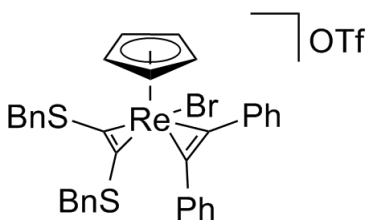
Summenformel: C₂₁H₁₉OReS₂

Molmasse: 537.71 g/mol

¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 300 K): δ_H = 7.60 – 7.10 (*m*, 20 H, Ph-*H*), 5.35 (*s*, 5 H, C₅H₅), 4.38 (*s*, 4 H, SCHH) ppm.

¹³C {¹H} NMR (250 MHz; CDCl₃; 300 K): δ_C = 138.0 – 128.24 (Ph-C), 91.0 (C₅H₅), 43.5 (SCH₂Ph) ppm.

4.2.7 [(η^5 -C₅H₅)ReBr(BnSCCSBn)(PhCCPh)]OTf (**11-OTf**).



Eine Lösung von 180 mg [(η^5 -C₅H₅)ReBr₂(BnSCCSBn)] (0.264 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) wird zu einer Lösung von CF₃SO₃Ag (66 mg, 0.264 mmol) in CH₂Cl₂ (10 mL) gegeben. Diphenylacetylen (95 mg; 0.528 mmol) wird als Feststoff hinzugegeben.

Die Mischung wird sofort rot/violett. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für weitere zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen, um nicht reagiertes Tolan abzutrennen. Rote Kristalle (197 mg; 80 %) werden durch langsames entfernen, unter vermindertem Druck, von CH₂Cl₂ erhalten.

Summenformel: C₃₆H₂₉BrReS₃F₃O₃

Molmasse: 928.92 g/mol:

Elementaranalyse:

kalkuliert: C 46.55, H 3.15

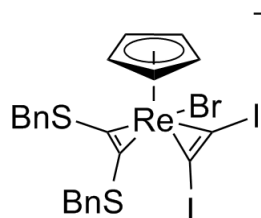
gefunden: C 46.08, H 3.10

^1H NMR (250 MHz; CDCl_3 ; 300 K): $\delta_{\text{H}} = 7.94 - 7.29$ (*m*, 20 H, Ph-*H*), 6.46 (*s*, 5 H, C_5H_5), 4.95 (*dd*, 4 H, SCHH) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (250 MHz; CDCl_3 ; 300 K): $\delta_{\text{C}} = 185.5, 184.3$ ($\text{SC}\equiv\text{CS}$), 133.56 – 128.24 (Ph-C), 104.07 (C_5H_5), 45.87 (SCH_2Ph) ppm.

MS (ESI-TOF): $m/z = 779.044$ [M^+].

4.2.8 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\text{BnSCCSBn})(\text{ICCl})]\text{BF}_4$ (12-BF₄).



Eine Lösung von 150 mg $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\text{BnSCCSBn})]$ (0.22 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) wird zu einer Lösung von AgBF_4 (43 mg, 0.22 mmol) in CH_2Cl_2 (10 mL) gegeben. Diiodacetylen (61 mg; 0.22 mmol) wird als Lösung in CH_2Cl_2

(5 mL) hinzugegeben. Die Mischung wird sofort violett und für weitere zwei Stunden gerührt. Das Lösemittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand mit *n*-Pentan gewaschen, um nicht reagiertes Diiodacetylen abzutrennen. Rote Kristalle (189 mg; 89 %) werden durch Gasphasendiffusion von *n*-Pentan in CH_2Cl_2 erhalten.

Summenformel: $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrReS}_2\text{I}_2\text{BF}_4$

Molmasse: 966.25 g/mol

Elementaranalyse:

kalkuliert: C 28.59, H 1.98

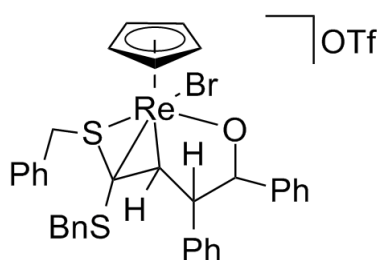
gefunden: C 28.95, H 1.85

^1H NMR (300 MHz; CD_2Cl_2 ; 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.49 - 7.37$ (*m*, 10 H, Ph-*H*), 6.36 (*s*, 5 H, C_5H_5), 4.80 (*dd*, 4 H, SCHH) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (300 MHz; CD_2Cl_2 ; 298 K): $\delta_{\text{C}} = 185.3$ ($\text{SC}\equiv\text{CS}$), 101.3 ($\text{IC}\equiv\text{CI}$), 133.71 – 129.54 (Ph-C), 107.86 (C_5H_5), 47.03 (SCH_2Ph) ppm.

MS (ESI-TOF): $m/z = 876.773$ [M^+].

4.2.9 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}\{(\text{BnS})_2\text{CCHCHPhC}(\text{O})\text{Ph}\}]\text{OTf}$ (13-OTf).



Eine Probe von **13**-OTf (15 mg) entsteht als Nebenprodukt, aus der Synthese von **11**⁺. Dabei bildet sich dieses Produkt nach dem Entfernen der Kristalle von **11**⁺ und einer folgenden Kristallisation an Luft.

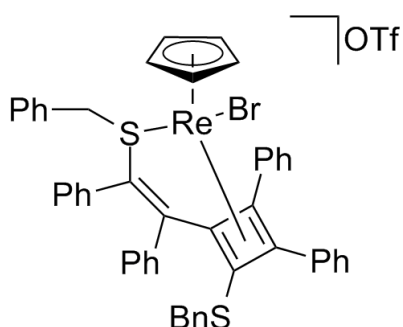
Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{31}\text{BrReF}_3\text{O}_4\text{S}_3$

Molmasse: 946.93 g/mol

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_H = 7.75–6.70 (*m*, 20 H, Ph-*H*), 5.80 (*s*, 5 H, C₅H₅), 5.07 (*s*, 1 H, ReOCCH), 4.55 (*s*, 1 H, ReSCCH), 4.02 (*d*, 1 H, ReSCSCHH), 3.76 (*d*, 1 H, ReSCHH), 3.49 (*d*, 2 H, ReSCHH; ReSCSCHH)

MS (ESI-TOF): $m/z = 797.055$ [M^+].

4.2.10 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}\{\eta^4\text{-C}_4(\text{Ph}_2)\text{SBn}\}\text{CPhCPhSBn}]\text{OTf}$ (14-OTf).



Die Verbindung **14** entsteht als Nebenprodukt bei der Synthese von **11**⁺ durch einen Überschuss von Diphenylacetylen. Die Reaktionslösung wird zur Bildung von **14** für mehrere Wochen gerührt. Kristallisation in CH₂Cl₂/*n*-pentane führt zu **14**-OTf (10 mg) als orange Nadeln.

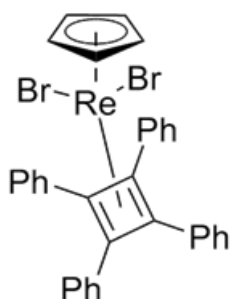
Summenformel: $\text{C}_{50}\text{H}_{39}\text{BrF}_3\text{O}_3\text{S}_3\text{Re}$

Molmasse: 1107.14 g/mol

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_H = 7.8–6.5 (*m*, 30 H, Ph-*H*), 5.71 (*d*, 2 H, ReSCH₂), 5.37 (*s*, 5 H, C₅H₅), 4.82 (*d*, 2 H, C₄-SCH₂).

MS (ESI-TOF): $m/z = 957.12 [M^+]$.

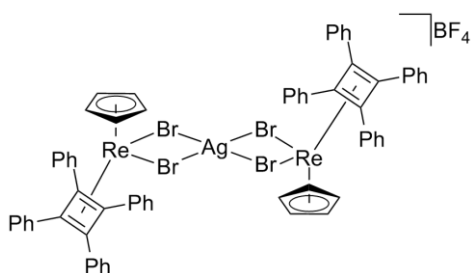
4.2.11 [ReBr₂(η^4 -C₄Ph₄)(η^5 -C₅H₅)] (15)



Eine Mischung von 2.00 g [$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\text{CO})_2$] (4.28 mmol) und ein Überschuss an Diphenylacetylen (7.63 g ; 42.8 mmol) werden in Toluol (100 mL) für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird aus Dichlormethan und n-Pentan kristallisiert (2.23 g, 68 %).

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_H = 7.75-6.35 (*m*, 20 H, Ph-*H*), 5.68 (s, 5 H, C₅H₅)

4.2.12 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)(\mu\text{-Cl})_2\text{Ag}]\text{BF}_4$ (**16-BF₄**)



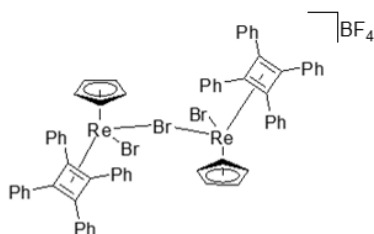
Eine Mischung aus 43 mg **15** (0.06 mmol) und 11 mg AgBF_4 (0.06 mmol) werden über Nacht in 15 mL DCM gerührt. Dabei tritt nach 30 min eine Trübung der Lösung ein. Der Silberniederschlag wird anschließend abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Kristallisation erfolgt durch Abdampfen des Lösemittels.

Summenformel: $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{AgBr}_4\text{BF}_4\text{Re}_2$

Molmasse: 1729.81 g/mol

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 298 K): $\delta_{\text{H}} = 5.65$ (s, 5H, Cp) ppm.

4.2.13 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}(\eta^4\text{-C}_4\text{Ph}_4)(\mu\text{-Br})_2]\text{BF}_4$ (**18-BF₄**)



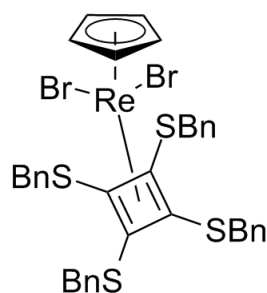
Es werden 120 mg **15** (0.15 mmol) und 30 mg AgBF_4 (0.15 mmol) für zwei Stunden unter Rückfluss in 20 mL THF erhitzt. Anschließend wird der Silberniederschlag abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Kristalle können durch Gasphasendiffusion isoliert werden.

Summenformel: $\text{C}_{66}\text{H}_{50}\text{Br}_3\text{BF}_4\text{Re}_2$

Molmasse: 1542.03 g/mol

^1H NMR (300 MHz; CDCl_3 ; 298 K): $\delta_{\text{H}} = 5.63$ (s, 5H, Cp) ppm.

4.2.14 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReBr}_2(\eta^4\text{-C}_4(\text{SBn})_4)$ (**19**)



Es werden 50 mg **10** (0.05 mmol) in 15 mL DCM gelöst und mit 16 mg TBABr (0.05 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird über Nacht gerührt und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wird der Feststoff mit MeOH gewaschen.

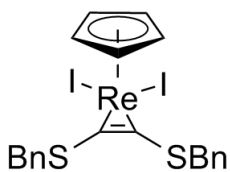
Summenformel: $\text{C}_{74}\text{H}_{66}\text{Br}_4\text{Re}_2\text{S}_8$

Molmasse: 1903.87 g/mol

^1H NMR (250 MHz; CDCl_3 ; 298 K): $\delta_{\text{H}} = 5.53$ (s, 5H, Cp), 4.15 (s, 4H, CH_2) ppm.

^{13}C { ^1H } NMR (62.9 MHz; CDCl_3 ; 300 K): $\delta_{\text{C}} = 136.4$ (ipso-C), 129.3-127.9 (Ph), 97.8 (Cp), 86.2 (C₄-Ring), 39.3 (CH_2) ppm.

4.2.15 (η^5 -C₅H₅)ReI₂(BnSCCSBn) (20)



Eine Mischung aus 65 mg $\text{CpReI}_2(\text{CO})_2$ (0.12 mmol) und 50 mg **1** (0.18 mmol) wird für zwei Stunden in 20 mL Toluol unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt und durch Kristallisation aus DCM und *n*-Pentan rein gewonnen (44 %).

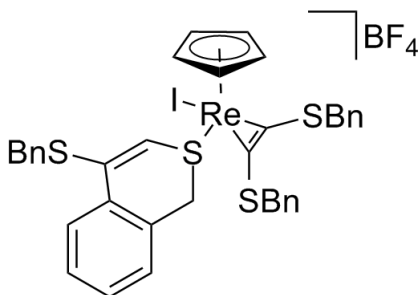
Summenformel: $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{I}_2\text{ReS}_2$

Molmasse: 775.52 g/mol

¹H NMR (250 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_H = 7.45-7.25 (*m*, 10H, *Ph*), 5.62 (*s*, 5H, *Cp*), 4.78 (*s*, 4H, *CH*₂) ppm.

¹³C {¹H} NMR (62.9 MHz; CDCl₃; 300 K): δ_C = 205.9 (C=C), 134.8 (*ipso*-C), 129.-128.3 (*Ph*), 92.2 (*Cp*), 44.3 (CH₂) ppm.

4.2.16 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}(\text{BnSCCSBn})\text{-SCH}_2[\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}][\text{CH}(\text{SBn})]\text{CH}_2]\text{BF}_4$ (21-BF₄)



Es werden 41 mg **20** (0.05 mmol) mit 15 mg **1** (0.06 mmol) in 20 mL DCM gelöst. Anschließend werden 20 mg AgBF₄ (0.1 mmol) hinzugegeben und die Reaktionslösung für 72 h gerührt. Der Silberniederschlag wird abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Das Produkt wird durch Überschichten von DCM mit *n*-Pentan gereinigt (27 mg, 54 %).

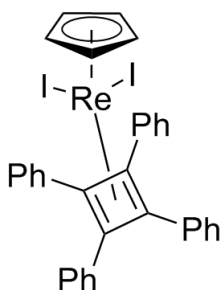
Summenformel: $\text{C}_{37}\text{H}_{33}\text{BF}_4\text{IReS}_4$

Molmasse: 1005.83 g/mol

¹H NMR (300 MHz; CDCl₃; 298 K): δ_H = 7.93 - 7.11 (*m*, 20H, *Ph*), 5.92 (*s*, 5H, *Cp*), 4.49 (*s*, 4H, PhCH₂SCCSCCH₂Ph), 4.34 (*d*, 2H, CH₂), 4.17 (*d*, 2H, CH₂) ppm.

¹³C {¹H} NMR (62.9 MHz; CDCl₃; 300 K): δ_C = 133.5 (*ipso*-C), 129.2 – 128.6 (*Ph*), 95.5 (*Cp*) ppm.

4.2.17 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}_2(\eta^4\text{-(CPh)}_4)$ (22)



Von $\text{CpReI}_2(\text{CO})_2$ werden 220 mg (0.42 mmol) mit 775 mg Tolan (4.3 mmol) in 40 mL Toluol gelöst und drei Tage unter Rückfluss erhitzt. Das Produkt wird durch Überschichten von DCM mit *n*-Pentan gewonnen (190 mg, 22 %).

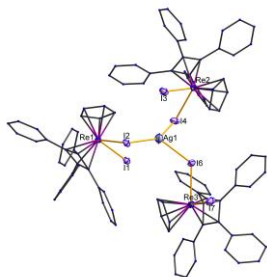
Summenformel: $\text{C}_{33}\text{H}_{25}\text{BF}_4\text{ReI}_2$

Molmasse: 948.37 g/mol

^1H NMR (250 MHz; CDCl_3 ; 298 K): $\delta_{\text{H}} = 7.6 - 7.05$ (*m*, 20H, *Ph*), 5.71 (*s*, 5H, *Cp*) ppm.

^{13}C $\{^1\text{H}\}$ NMR (62.9 MHz; CDCl_3 ; 300 K): $\delta_{\text{C}} = 132.6$ (*ipso-C*), 128.3 (*Ph*), 92.7 (*Cp*) ppm.

4.2.18 $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{ReI}(\eta^4\text{-(CPh)}_4)]\{(\mu\text{-I})_3\text{Ag}\}\text{BF}_4$ (**23-BF₄**)



Es werden 107 mg **22** (0.12 mmol) in 20 mL DCM gelöst und mit 25 mg AgBF_4 (0.13 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird über Nacht gerührt, der Silberniederschlag über Cellithe abfiltriert und das Lösemittel unter vermindertem Druck entfernt. Anschließend wird das Produkt durch Überschichten von DCM mit *n*-Pentan gereinigt.

Summenformel: $\text{C}_{198}\text{H}_{150}\text{Ag}_3\text{I}_{12}\text{F}_{12}\text{B}_3\text{Re}_6$

Molmasse: 5753.422 g/mol

4.3 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Verbindung	11-OTf	12-BF₄	13-OTf
Summenformel	C ₃₆ H ₂₉ BrF ₃ S ₃ O ₃ Re	C ₂₃ H ₁₉ BrI ₂ F ₄ S ₂ BRe	C ₃₇ H ₃₃ BrCl ₂ F ₃ S ₃ O ₄ Re
Formelmasse [g mol ⁻¹]	928.88	966.22	1031.82
Farbe	rot	rot	rot
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 21	<i>P</i> 21/n	<i>P</i> na21
<i>a</i> [Å]	8.2510(4)	7.3327(5)	13.7306(6)
<i>b</i> [Å]	20.2395(10)	26.1246(18)	27.6822(10)
<i>c</i> [Å]	10.1301(5)	14.6266(10)	9.9788(4)
α [°]	90	90	90
β [°]	91.234(3)	98.345(4)	90
γ [°]	90	90	90
<i>V</i> [Å ³]	1691.30(14)	2772.3(3)	3792.9(3)
<i>Z</i>	2	4	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	1.824	2.315	1.807
μ [mm ⁻¹]	0.501	0.8241	0.462
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
gemessene Reflexe	30528	41244	66866
unterscheidbare Reflexe	9792	8083	13688
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	7979	6271	10430
<i>R</i> _{int.}	0.0692	0.0759	0.0686
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	30	30	32.5
<i>F</i> (000)	908	1784	2024
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0389	0.0535	0.0383
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0707	0.1303	0.0569
GooF	0.980	1.073	0.973
Parameter	469	311	464

Verbindung	16-BF₄	18-BF₄	20
Summenformel	C ₆₆ H ₅₀ AgBr ₄ F ₄ BRe ₂	C ₆₆ H ₅₀ Br ₃ F ₄ BRe ₂	C ₂₁ H ₁₉ I ₂ S ₂ Re
Formelmasse [g mol ⁻¹]	2305.94	1638.71	775.48
Farbe	orange	rot	braun
Kristallsystem	monoklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> -1	<i>C</i> -c
<i>a</i> [Å]	24.484(2)	11.7191(4)	8.3166(2)
<i>b</i> [Å]	18.4956(14)	14.7446(5)	21.7004(4)
<i>c</i> [Å]	20.2458(17)	16.6726(6)	11.9887(2)
α [°]	90	87.225(2)	90
β [°]	123.927(4)	87.471(2)	92.8650(10)
γ [°]	90	89.207(2)	90
<i>V</i> [Å ³]	7607.3(11)	2874.54(17)	2160.94(7)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	2.013	1.893	2.384
μ [mm ⁻¹]	0.609	0.645	0.868
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173	173
gemessene Reflexe	67724	86112	16487
unterscheidbare Reflexe	11096	16550	5387
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	7323	10503	5016
<i>R</i> _{int.}	0.0813	0.0662	0.0352
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	30	30	29
<i>F</i> (000)	4416	1580	1432
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0438	0.0491	0.0242
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.1032	0.1248	0.0442
GooF	1.018	1.047	0.787
Parameter	516	903	236

Verbindung	22	23-BF₄
Summenformel	C ₃₃ H ₂₅ I ₂ Re	C ₁₉₈ H ₁₅₀ Ag ₃ I ₁₂ F ₁₂ B ₃ Re ₆
Formelmasse [g mol ⁻¹]	903.99	6177.84
Farbe	braun	rot
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> -1
<i>a</i> [Å]	28.6154(19)	14.7924(4)
<i>b</i> [Å]	10.0940(6)	16.3420(5)
<i>c</i> [Å]	20.2379(13)	22.1187(6)
α [°]	90	110.203(2)
β [°]	101.254(2)	106.032(1)
γ [°]	90	95.876(1)
<i>V</i> [Å ³]	5733.2(6)	4705.4(2)
<i>Z</i>	8	1
$\rho_{\text{ber.}}$ [g cm ⁻³]	2.095	2.180
μ [mm ⁻¹]	0.651	0.632
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	173	173
gemessene Reflexe	5942	152253
unterscheidbare Reflexe	5942	33762
Reflexe $I > 2\sigma(I)$	4092	22508
<i>R</i> _{int.}	0.0662	0.0497
$2\Theta_{\text{max.}}$ [°]	26.5	32.5
<i>F</i> (000)	3400	2898
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.0421	0.0464
w <i>R</i> ₂ (alle Daten)	0.0710	0.1233
GooF	1.007	1.012
Parameter	303	1173

5 Literaturverzeichnis

- [1] A. M. Saxman, R. Liepins, M. Aldissi, *Prog. Polym. Sci.* **1985**, *11*, 57–89.
- [2] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578–580.
- [3] Norden B.; Krutmeijer E., *Nobel Price Chem.* **2000**, 1–15.
- [4] T. Okamoto, K. Kudoh, A. Wakamiya, S. Yamaguchi, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 548–556.
- [5] K. Oyaizu, T. Iwasaki, Y. Tsukahara, E. Tsuchida, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1257–1270.
- [6] T. K. Tran, Q. Bricaud, M. Oçafrain, P. Blanchard, J. Roncali, S. Lenfant, S. Godey, D. Vuillaume, D. Rondeau, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5628–5640.
- [7] X. Zhang, a P. Côté, a J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10502–10503.
- [8] U. Scherf, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1853–1864.
- [9] M. Bendikov, and Fred Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4891–4946.
- [10] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173–206.
- [11] Howard E. Katz, Zhenan Bao, and Sylvain L. Gilat, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 359–369.
- [12] C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 99–117.
- [13] Josemon Jacob, Jingying Zhang, Andrew C. Grimsdale, and Klaus Müllen, M. Gaal, and Emil J. W. List, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8240–8245.
- [14] Josemon Jacob, Stefan Sax, Thomas Piok, Emil J. W. List, Andrew C. Grimsdale, and Klaus Müllen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 6987–6995.
- [15] M. D. McGehee, A. J. Heeger, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1655–1668.
- [16] C. Zenz, W. Graupner, S. Tasch, G. Leising, K. Müllen, U. Scherf, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 2566–2568.
- [17] C. Kallinger, M. Hilmer, A. Haugeneder, M. Perner, W. Spirkel, U. Lemmer, J. Feldmann, U. Scherf, K. Müllen, A. Gombert, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 920–923.
- [18] S. A. Patil, U. Scherf, A. Kadashchuk, *Adv. Funct. Mater.* **2003**, *13*, 609–614.
- [19] M. Bendikov, F. Wudl, D. F. Perepichka, *Chem. Rev.* **2004**, *11*, 4891–4946.
- [20] F. Wudl, D. Wobschall, E. J. Hufnagel, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 670–672.
- [21] G. Schukat, A. M. Richter, E. Fanghänel, *Sulfur reports* **1987**, *7*, 155–231.
- [22] G.-Q. Bian, J. Dai, Q.-Y. Zhu, W. Yang, Z.-M. Yan, M. Munakata, M. Maekawa, *Chem. Commun.* **2002**, 1474–1475.
- [23] R. D. McCullough, J. A. Belot, A. L. Rheingold, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 9913–9914.
- [24] Akiko Kobayashi, Masaaki Sasa, Madoka Tokumoto, Yoshinori Okano, Hideki

- Fujiwara, and Hayao Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 426–427.
- [25] S. Ohnishi, F. Nakanishi, H. Matsuda, *Tetrahedron Letters* **1998**, 39, 3701–3704.
- [26] Jean-Luc Decout, *Synthesis* **2002**, 16, 2319–2334.
- [27] T. Masuda, T. Takahashi, T. Higashimura, *Macromolecules* **1985**, 18, 317–321.
- [28] T. Masuda, T. Yoshimura, T. Higashimura, *Macromolecules* **1990**, 23, 4902–4907.
- [29] T. Masuda, N. Sasaki, T. Higashimura, *Macromolecules* **1975**, 8, 717–721
- [30] A. M. Richter, J. M. Richter, N. Beye, E. Fanghänel, *J. Prakt. Chem.* **1987**, 329, 811–816.
- [31] a. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, a. Camus, N. Marsich, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1988**, 27, 75–86.
- [32] T. B. Clark, K. A. Woerpel, *Organometallics* **2005**, 24, 6212–6219.
- [33] K. P. McGowan, M. E. O'Reilly, I. Ghiviriga, K. a. Abboud, A. S. Veige, *Chem. Sci.* **2013**, 4, 1145–1155.
- [34] M. Marigo, N. Marsich, E. Farnetti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, 187, 169–177.
- [35] K. C. Wallace, A. H. Liu, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organomet.* **1989**, 8, 644–654.
- [36] A. Carpita, L. Mannocci, R. Rossi, *European J. Org. Chem.* **2005**, 1859–1864.
- [37] M. Marigo, D. Millos, N. Marsich, E. Farnetti, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, 206, 319–329.
- [38] B. Haberlag, M. Freytag, P. G. Jones, M. Tamm, *Adv. Synth. Catal.* **2014**, 356, 1255–1265.
- [39] T. Masuda, T. Higashimura, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 51–56.
- [40] A. Mortreux, F. Petit, M. Petit, T. Szymanska-Buzar, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 96, 95–105.
- [41] N. Saragas, G. Floros, P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, M. Pitsikalis, K. Mertis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 303, 124–131.
- [42] R. R. Schrock, S. Luo, J. C. Lee, N. C. Zanetti, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 3883–3895.
- [43] R. Lin, K.-H. Lee, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Organometallics* **2015**, 34, 167–176.
- [44] M. Li, C. Chen, *Polym. Chem.* **2015**, 6, 7127–7132.
- [45] A. Bray, A. Mottreux, M. Petit, T. Szymanska-buzar, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 197–199.
- [46] D. Carmona, F. Viguri, F. J. Lahoz, L. a Oro, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2385–2388.
- [47] I. Czeluśniak, J. Handzlik, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 694, 1427–1434.
- [48] I. Choinopoulos, I. Papageorgiou, S. Coco, E. Simandiras, S. Koinis, *Polyhedron* **2012**, 45, 255–261.
- [49] G. Xie, Y. Li, J. Sun, C. Qian, *Inorg. Chem. Commun.* **2009**, 12, 796–799.
- [50] R. Caris, B. C. Peoples, M. Valderrama, G. Wu, R. Rojas, *J. Organomet. Chem.*

2009, 694, 1795–1801.

- [51] F. Cataldo, G. Strazzulla, S. Iglesias-Groth, *Rad. Phys. Chem.* **2009**, 78, 244–250.
- [52] O. Trhlíková, J. Vohlídal, J. Sedláček, *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, 96, 1310–1320.
- [53] N. Saragas, G. Floros, P. Paraskevopoulou, N. Psaroudakis, S. Koinis, M. Pitsikalis, K. Mertis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 303, 124–131.
- [54] G. Floros, N. Saragas, P. Paraskevopoulou, I. Choinopoulos, S. Koinis, N. Psaroudakis, M. Pitsikalis, K. Mertis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, 289, 76–81.
- [55] I. Czeluśniak, P. Kocięcka, T. Szymańska-Buzar, *J. Organomet. Chem.* **2012**, 716, 70–78.
- [56] V. W. A. Herrmann, R. A. Fischer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1288–1290.
- [57] S. J. Dossett, M. Green, M. F. Mahon, J. M. McInnes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4, 3671–3682.
- [58] W. W. Seidel, M. J. Meel, D. Schallenberg, T. Pape, A. Villinger, D. Michalik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 5523–5528.
- [59] S. Kleinschmidt, D. Schallenberg, K. Helmdach, A. Hinz, A. Villinger, W. W. Seidel, *Organometallics* **2015**, 34, 1091–1097.
- [60] R. Lin, K.-H. Lee, K. C. Poon, H. H. Y. Sung, I. D. Williams, Z. Lin, G. Jia, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 14885–14899.
- [61] A. B. Manion, J. M. Mayer, *Organometallics* **1989**, 8, 1871–1873.
- [62] C. P. Casey, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12500–12511.
- [63] W. W. Seidel, M. J. Meel, M. Schaffrath, T. Pape, *Eur. J. Org. Chem.* **2007**, 3526–3532.
- [64] M. Schelhaas, H. Waldmann, *Angew. Chemie* **1996**, 108, 2192–2219.
- [65] J. Beck, J. Daniels, A. Roloff, N. Wagner, *Dalton Trans.* **2006**, 1174–1180.
- [66] J. Beck, J. Weber, A. B. Mukhopadhyay, M. Dolg, *New J. Chem.* **2005**, 29, 465–473.
- [67] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5799–5867.
- [68] Infrared spectroscopy absorption table: www.ochemonline.com
- [69] J. Darkwa, *Inorganica Chimica Acta* **1996**, 257, 137–141.
- [70] S. Katano, Y. Kim, H. Matsubara, T. Kitagawa, M. Kawai, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2511–2515.
- [71] C. B. Ross, L. Sun, R. M. Crooks, *Langmuir* **1993**, 9, 632–636.
- [72] P. S. Weiss, *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1772–1781.
- [73] W. Azzam, B. I. Wehner, R. a. Fischer, A. Terfort, C. Wöll, *Langmuir* **2002**, 18, 7766–7769.
- [74] A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533–1554.
- [75] J. J. Gooding, F. Mearns, W. Yang, J. Liu, *Electroanalysis* **2003**, 15, 81–96.
- [76] U. Siemeling, C. Bruhn, F. Bretthauer, M. Borg, F. Träger, F. Vogel, W. Azzam,

- M. Badin, T. Strunskus, C. Wöll, *Dalton Trans.* **2009**, 8593–8604.
- [77] W. A. Herrmann, R. A. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 362, 333–343.
- [78] R. J. Deeth, S. J. Dossett, M. Green, M. F. Mahon, S. J. Rumble, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 4, 593–595.
- [79] Stahl, Müller, Dehnicke, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 537, 7–16.
- [80] W. N. Moss, N. S. Goroff, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 802.
- [81] Y. Brunel, G. Rousseau, *Tetrahedron Letter* **1995**, 36, 2619–2622.
- [82] H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Muller, *Chem. Ber.* **1990**, 1221–1226.
- [83] J. G. Hernández, N. a. J. Macdonald, C. Mottillo, I. S. Butler, T. Friščić, *Green Chem.* **2014**, 16, 1087–1092.
- [84] R. B. King, R. H. Reimann, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 179.
- [85] V. Franzen, *Chem. Ber.* **1954**, 87, 1148.